

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 32 13 384 A 1

⑯ Int. Cl. 3:  
C23F 7/02

DE 32 13 384 A 1

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯

16.04.81 US 254699      16.04.81 US 254728  
16.04.81 US 254700      20.05.81 US 265487  
15.06.81 US 273526      15.06.81 US 274007  
17.06.81 US 274601

P 32 13 384.7-45  
10. 4. 82  
9. 12. 82

⑯ Aktenzeichen:  
⑯ Anmeldetag:  
⑯ Offenlegungstag:

⑯ Erfinder:

Crotty, David Edward, 48203 Highland Park, Mich., US;  
Lash, Ronald Joseph, 48063 Rochester, Mich., US; DaFonte  
jun., Bento, 89701 Carson City, Nev., US; Huvar, Robert J.,  
48104 Ann Arbor, Mich., US

⑯ Anmelder:

Hooker Chemicals & Plastics Corp., 48089 Warren, Mich.,  
US

⑯ Vertreter:

Hauck, H., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing., 8000 München;  
Schmitz, W., Dipl.-Phys.; Graafls, E., Dipl.-Ing., 2000  
Hamburg; Wehnert, W., Dipl.-Ing., 8000 München; Döring,  
W., Dipl.-Wirtsch.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 4000 Düsseldorf

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Wäßrige saure Lösung und Verfahren für die Behandlung aufnahmefähiger Metallsubstrate zur Verleihung eines Passivierungsfilms

Eine wäßrige saure Lösung und ein Verfahren zur Behandlung von Metalloberflächen, insbesondere aus Zink und Zinklegierung, um ihnen erhöhte Korrosionsbeständigkeit zu verleihen. Die Lösung enthält wirksame Mengen von

- A) Wasserstoffionen zur Vorsehung eines pH-Wertes im Bereich von etwa 1,5 bis etwa 2,2;
- B) ein Oxidationsmittel,
- C) Ionen von mindestens einem der Metalle Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Aluminium, Lanthan, Lanthanide, Cerium oder Gemische davon oder anstelle von C) die Ionen von Eisen und Kobalt. Weitere Behandlungslösungen enthalten auch
- D) Chromationen, die im wesentlichen im dreiwertigen Zustand vorliegen, und Eisenionen in Kombination mit Ionen eines weiteren Metalls von C) oder Cerationen; oder A), B), und D) und F), eine badlösliche und verträgliche Silicatverbindung; oder A), B), C) und D) und G), ein Gemisch von 1-Hydroxyethyliden-1,1-diphosphonsäure und Zitronensäure; oder Gemische von A), B), C) und D) mit zwei oder mehr von E), F) und G). Die Behandlungslösung kann ferner Halogenionen und ein Netzmittel enthalten.

(32 13 384)

DE 32 13 384 A 1

30 975

PATENTANWÄLTER  
DIL-INO. H. HAUCK (ANT)

3213384

HAUCK, SCHMITZ, GRAALFS, WEHNERT, DÖRING  
HAMBURG MÜNCHEN DÜSSELDORF

PATENTANWÄLTER - NUERER WALL 41 - 2000 HAMBURG 50

Hooker Chemicals & Plastics Corp.  
21441 Hoover Road  
Warren, Michigan 48089/USA

Dipl.-Phys. W. SCHMITZ - Dipl.-Ing. R. GRAALFS  
Neuer Wall 41 - 2000 Hamburg 50  
Telefon + Telecopier (040) 36 07 55  
Telex 0211769 input d

Dipl.-Ing. H. HAUCK - Dipl.-Ing. W. WEHNERT  
Mozartstraße 23 - 8000 München 2  
Telefon + Telecopier (089) 53 82 86  
Telex 0621653 pamu d

Dr.-Ing. W. DÖRING  
K.-Wilhelm-Ring 41 - 4000 Düsseldorf 11  
Telefon (0211) 57 50 27

ZUSTELLUNGSANSCHRIFT / PLEASE REPLY TO:

HAMBURG, 8. April 1982

Wäßrige saure Lösung und Verfahren für die  
Behandlung aufnahmefähiger Metallsubstrate zur  
Verleihung eines Passivierungsfilms

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Wäßrige saure Lösung, die für die Behandlung aufnahmefähiger Metallsubstrate zur Verleihung eines Passivierungsfilms geeignet ist, gekennzeichnet durch
  - A) Wasserstoffionen zur Vorsehung eines pH-Wertes im sauren Bereich,
  - B) ein Oxidationsmittel und
  - C) Ionen von mindestens einem der Metalle Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Aluminium,

- 2 -

Lanthan, einem Lanthanidengemisch oder Cer oder Gemische davon in einer dem zu behandelnden Substrat verbesserte Korrosionsbeständigkeit verleihenden Menge.

2. Wässrige saure Lösung für die Behandlung aufnahmefähiger Metallsubstrate zur Verleihung eines Passivierungsfilms, gekennzeichnet durch
  - A) eine Säure,
  - B) ein Oxidationsmittel und
  - C) Eisen- oder Kobaltionen in einer Menge, die ausreicht dem behandelten Substrat erhöhte Korrosionsbeständigkeit zu verleihen.
3. Wässrige Lösung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie
  - D) Chromionen enthält, die praktisch vollständig in dreiwertigem Zustand vorliegen.
4. Wässrige saure Lösung für die Behandlung aufnahmefähiger Substrate zur Verleihung eines Chromat-Passivierungsfilms, gekennzeichnet durch
  - A) eine Säure,
  - B) ein Oxidationsmittel,
  - C) Eisenionen in Verbindung mit mindestens einem zusätzlichen Metall aus der Gruppe von Kobalt,

Nickel, Molybdän, Mangan, Lanthan, einem Lanthaniden-Gemisch und Gemischen davon in einer Menge, die ausreicht, dem behandelten Substrat erhöhte Korrosionsbeständigkeit zu verleihen, und

- D) Chromionen, die praktisch vollständig in dreiwertigem Zustand vorliegen.

5. Wäßrige saure Lösung für die Behandlung aufnahmefähiger Metallsubstrate zur Verleihung eines Chromat-Passivierungsfilms, gekennzeichnet durch

- A) eine Säure,  
B) ein Oxidationsmittel,  
C) Cerionen in einer Menge, die ausreicht, dem behandelten Substrat erhöhte Korrosionsbeständigkeit zu verleihen, und  
D) Chromionen, die praktisch vollständig in dreiwertigem Zustand vorliegen.

6. Wäßrige saure Lösung für die Behandlung aufnahmefähiger Metallsubstrate zur Verleihung eines Chromat-Passivierungsfilms, gekennzeichnet durch

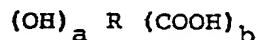
- A) Wasserstoffionen zur Vorsehung eines pH-Wertes im sauren Bereich,  
B) ein Oxidationsmittel,  
C) Ionen mindestens eines weiteren Metalls aus der Gruppe von Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan,

10.04.80  
3213384

- 4 -

Lanthan, einem Lanthaniden-Gemisch und Cer und Gemische davon in einer Menge, die ausreicht, dem behandelten Substrat erhöhte Korrosionsbeständigkeit zu verleihen,

- D) Chromionen, die im wesentlichen vollständig im dreiwertigen Zustand vorliegen, und
- E) eine badlösliche und verträgliche organische Carbonsäure in einer Menge, die dem Passivierungs-film Anfangshärte und Klarheit verleiht und unter die allgemeine Formel fällt:



in der bedeuten:

a eine Zahl von 0 bis 6;

b eine Zahl von 1 bis 3; und

R C<sub>1-6</sub>-Alkyl, -Alkenyl oder -Aryl;

sowie die badlöslichen Salze dieser Säure.

7. Wässrige saure Lösung für die Behandlung aufnahmefähiger Substrate zur Verleihung eines Chromat-Passivierungs-films, gekennzeichnet durch

- A) Wasserstoffionen zur Vorsehung eines pH-Wertes im sauren Bereich,
- B) ein Oxidationsmittel,

- 5 -

- C) Ionen mindestens eines weiteren Metalls aus der Gruppe von Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Magnesium, Aluminium, Lanthan, einem Lanthaniden-Gemisch und Cer und Gemische davon in einer Menge, die ausreicht, dem behandelten Substrat erhöhte Korrosionsbeständigkeit zu verleihen,
- D) Chromionen, die praktisch vollständig in dreiwertigem Zustand und in einer Menge vorliegen, die ausreicht, einen Chromatfilm zu erzeugen, und
- F) ein badlösliches und verträgliches Silikat in einer Menge, die ausreicht, dem Passivierungssfilm Härte und dem Substrat erhöhten Korrosionsschutz zu verleihen.
8. Wäßrige saure Lösung für die Behandlung aufnahmefähiger Metallsubstrate zur Verleihung eines Chromat-Passivierungssfilms, gekennzeichnet durch
- A) Wasserstoffionen zur Vorsehung eines pH-Wertes im sauren Bereich,
- B) ein Oxidationsmittel,
- C) Ionen mindestens eines weiteren Metalls aus der Gruppe von Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Aluminium, Lanthan, einem Lanthaniden-Gemisch und Cer sowie Gemische davon in einer Menge, die ausreicht, dem behandelten Substrat erhöhte Korrosionsbeständigkeit zu verleihen,

10.04.82

3213384

- 6 -

- D) Chromionen, die weitgehend vollständig in dreierwertigem Zustand sind und in einer Menge vorliegen, die ausreicht, einen Chromatfilm zu erzeugen, und
- G) ein Stabilisierungsmittel, enthaltend ein Gemisch von 1-Hydroxi-ethyliden-1,1-diphosphonsäure und Zitronensäure sowie die badlöslichen und verträlichen Salze davon in einer Menge, die ausreicht, den Verlust an Oxidationsmittel zu reduzieren und einen Anstieg des pH-Werts der Lösung zu inhibieren.
9. Wäßrige saure Lösung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil A eine Säure ist.
10. Wäßrige Lösung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure eine Mineralsäure ist.
11. Wäßrige Lösung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Mineralsäure Schwefelsäure, Salpersäure, Salzsäure oder ein Gemisch davon ist.
12. Wäßrige Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen pH-Wert im Bereich von etwa 1,2 bis etwa 2,5 hat.

- 7 -

10.04.82

3213384

- 7 -

13. Wässrige Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen pH-Wert von etwa 1,5 bis etwa 2,2 hat.
14. Wässrige Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen pH-Wert von etwa 1,5 bis etwa 2,0 hat.
15. Wässrige Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen pH-Wert von etwa 1,6 bis etwa 1,8 hat.
16. Wässrige Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil B, nämlich das Oxidationsmittel, in einer Menge von etwa 1 bis 20 g/l, berechnet auf Basis von dem Gewicht Wasserstoffperoxid gleicher Wirksamkeit, vorliegt.
17. Wässrige Lösung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel in einer Menge von etwa 3 bis etwa 7 g/l, berechnet auf Basis von dem Gewicht Wasserstoffperoxid gleicher Wirksamkeit, vorliegt.
18. Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch

- 8 -

10.04.82

3213384

- 8 -

gekennzeichnet, daß sie als Oxidationsmittel ein Per-  
oxid enthält.

19. Lösung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid enthält.
20. Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Ionen des oder der weiteren Metalle C in einer Menge bis zu etwa 10 g/l, z.B. im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 10 g/l enthält.
21. Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß sie den Bestandteil C in einer Menge bis zu etwa 1 g/l enthält.
22. Lösung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß sie den Bestandteil C in einer Menge von etwa 0,02 bis etwa 1 g/l enthält.
23. Lösung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß sie den Bestandteil C in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 0,2 g/l enthält.
24. Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß sie ferner Ionen mindestens eines weiteren Metalls aus der Gruppe von Eisen,

- 9 -

Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Lanthan, Lanthaniden-Gemisch sowie Gemische davon enthält.

25. Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Ionen mindestens eines weiteren Metalls Aluminiumionen enthält.
26. Lösung nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Ionen mindestens eines weiteren Metalls Eisenionen enthält.
27. Lösung nach einem der Ansprüche 24, 25 und 26, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Ionen mindestens eines weiteren Metalls Kobaltionen enthält.
28. Lösung nach einem der Ansprüche 24 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Ionen mindestens eines weiteren Metalls Nickelionen enthält.
29. Lösung nach einem der Ansprüche 24 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Ionen mindestens eines weiteren Metalls Molybdänionen enthält.
30. Lösung nach einem der Ansprüche 24 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Ionen mindestens eines weiteren Metalls Manganionen enthält.

31. Lösung nach einem der Ansprüche 24 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Ionen mindestens eines weiteren Metalls Lanthanionen enthält.
32. Lösung nach einem der Ansprüche 24 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Ionen mindestens eines weiteren Metalls die Ionen eines Gemisches von Lanthaniden enthält.
33. Lösung nach einem der Ansprüche 24 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Ionen mindestens eines weiteren Metalls Aluminiumionen enthält.
34. Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 33, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil D, die dreiwertigen Chromionen, in einer Menge von etwa 0,05 g/l bis zur Sättigung vorliegt.
35. Lösung nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß die dreiwertigen Chromionen in einer Menge von etwa 0,2 bis etwa 2 g/l vorliegen.
36. Lösung nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, daß die dreiwertigen Chromionen in einer Menge von etwa 0,5 bis etwa 1 g/l vorliegen.

3213384

- 11 -

37. Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 36, dadurch gekennzeichnet, daß sie ferner Halogenionen einschließt.
38. Lösung nach Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Halogenionen in einer Menge bis zu etwa 8 g/l enthält.
39. Lösung nach Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Halogenionen in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 2,5 g/l enthält.
40. Lösung nach Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Halogenionen in einer Menge bis zu etwa 2 g/l enthält.
41. Lösung nach Anspruch 40, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Halogenionen in einer Menge von etwa 0,1 bis 0,5 g/l enthält.
42. Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 41, dadurch gekennzeichnet, daß sie ferner eine oberflächenaktive Substanz enthält.
43. Lösung nach Anspruch 42, dadurch gekennzeichnet, daß sie die oberflächenaktive Substanz in einer Menge bis zu etwa 1 g/l enthält.

- 12 -

10.04.80 3213384

- 12 -

44. Lösung nach Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, daß sie die oberflächenaktive Substanz in einer Menge von etwa 50 bis etwa 100 mg/l enthält.
45. Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 44, dadurch gekennzeichnet, daß sie ferner Sulfationen in einer Menge bis zu etwa 15 g/l enthält.
46. Lösung nach Anspruch 45, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Sulfationen in einer Menge von etwa 0,5 bis etwa 5 g/l enthält.
47. Wässrige Lösung nach Anspruch 4 oder einem der Ansprüche 9 bis 46, wenn sie von Anspruch 4 abhängig sind, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Eisenionen in einer Menge von etwa 0,05 bis etwa 0,5 g/l enthält.
48. Lösung nach Anspruch 47, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Eisenionen in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 0,2 g/l enthält.
49. Lösung nach Anspruch 2 oder einem der Ansprüche 9 bis 48, wenn sie von Anspruch 2 abhängig sind, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Eisen- und die Kobalt-Ionen in einer Menge von 0,02 bis etwa 1 g/l enthält.

- 13 -

50. Lösung nach Anspruch 49, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Eisen- und die Kobalt-Ionen in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 0,2 g/l enthält.
51. Lösung nach einem der Ansprüche 2, 3 und 4 oder einem der Ansprüche 6 bis 50, wenn sie von den Ansprüchen 2, 3 oder 4 abhängig sind, dadurch gekennzeichnet, daß sie ferner Cerionen in einer Menge von etwa 0,5 bis etwa 10 g/l enthält.
52. Lösung nach Anspruch 51, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Cerionen in einer Menge von etwa 1,0 bis etwa 4 g/l enthält.
53. Lösung nach Anspruch 5 oder einem der Ansprüche 9 bis 52, wenn sie von Anspruch 5 abhängig sind, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Cerionen in einer Menge von etwa 0,5 bis etwa 10 g/l enthält.
54. Lösung nach Anspruch 53, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Cerionen in einer Menge von etwa 1,0 bis etwa 4 g/l enthält.
55. Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 52, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Cerionen in einer Menge von etwa 0,5 bis etwa 10 g/l enthält.

56. Lösung nach Anspruch 55, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Cerionen in einer Menge von etwa 1 bis etwa 4 g/l enthält.
57. Lösung nach Anspruch 6 oder einem der Ansprüche 9 bis 56; wenn er von Anspruch 6 abhängig ist, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Carbonsäure, den Bestandteil E, in einer Menge von etwa 0,05 bis etwa 4 g/l enthält.
58. Lösung nach Anspruch 57, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Carbonsäure in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 1 g/l enthält.
59. Lösung nach Anspruch 6 oder einem der Ansprüche 9 bis 58, wenn sie von Anspruch 6 abhängig sind, dadurch gekennzeichnet, daß sie als organische Carbonsäure, Malonsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Gluconsäure, Weinsäure, Zitronensäure oder ein Gemisch davon oder Salz davon enthält.
60. Lösung nach Anspruch 57 oder 58, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Carbonsäure oder Salz Bernsteinsäure enthält.
61. Lösung nach Anspruch 57 oder 58, dadurch gekennzeichnet,

daß sie als Carbonsäure oder Salz Malonsäure enthält.

62. Lösung nach Anspruch 57 oder 58, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Carbonsäure oder Salz Maleinsäure enthält.
63. Lösung nach Anspruch 57 oder 58, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Carbonsäure oder Salz Gluconsäure enthält.
64. Lösung nach Anspruch 57 oder 58, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Carbonsäure oder Salz Weinsäure enthält.
65. Lösung nach Anspruch 57 oder 58, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Carbonsäure oder Salz Zitronensäure enthält.
66. Lösung nach Anspruch 7 oder einem der Ansprüche 9 bis 65, wenn sie von Anspruch 7 abhängig sind, dadurch gekennzeichnet, daß sie das Silicat in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 5 g/l, berechnet als  $\text{SiO}_2$ , enthält.
67. Lösung nach Anspruch 66, dadurch gekennzeichnet, daß sie das Silicat in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 0,5 g/l, berechnet als  $\text{SiO}_2$ , enthält.

10.04.00 3213384

- 16 -

68. Lösung nach Anspruch 7 oder einem der Ansprüche 9 bis 67, wenn sie von Anspruch 7 abhängig sind, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Silicat ein anorganisches badlösliches und verträgliches Silicat in einer Menge bis zu etwa 2 g/l enthält.
69. Lösung nach Anspruch 68, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Silicat ein Alkalimetall- oder Ammoniumsilicat in einer Menge bis zu etwa 2 g/l enthält.
70. Lösung nach Anspruch 7 oder einem der Ansprüche 9 bis 67, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Silicat ein quaternäres Ammoniumsilicat in einer Menge von etwa 0,01 bis etwa 5 g/l, berechnet als  $\text{SiO}_2$ , enthält.
71. Lösung nach Anspruch 70, dadurch gekennzeichnet, daß sie das quaternäre Ammoniumsilicat in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 0,5 g/l, berechnet als  $\text{SiO}_2$ , enthält.
72. Lösung nach Anspruch 70 oder 71, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Silicat eine Verbindung der allgemeinen Formel:



enthält, in der bedeuten:

- 17 -

R ein quaternärer Ammoniumrest, der mit vier organischen Resten aus der Gruppe von Alkyl, Alkenyl, Alkanol, Aryl oder Alkylaryl oder Gemischen davon substituiert ist;

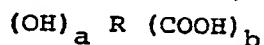
R' R oder ein Wasserstoffatom;

X eine Zahl von 1 bis 3, und

Y eine Zahl von 0 bis 15.

73. Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 72, dadurch gekennzeichnet daß sie ferner eine badlösliche verträgliche organische Carbonsäure oder ein verträgliches Salz davon enthält.

74. Lösung nach Anspruch 73, dadurch gekennzeichnet, daß sie die badlösliche und verträgliche organische Carbonsäure in einer Menge enthält, die ausreicht, dem Passivierungsfilm Anfangshärte und Klarheit zu verleihen; und daß die organische Säure unter die allgemeine Formel fällt:



in der bedeuten:

a eine Zahl von 0 bis 6;

b eine Zahl von 1 bis 3; und

R einen C<sub>1-6</sub>-Alkyl, -Alkenyl oder -Aryl-Rest;

20.08.82

3213384

- 18 -

und daß die Säure auch in Form eines badlöslichen und verträglichen Salzes vorliegen kann.

75. Lösung nach Anspruch 74, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäure in einer Menge von etwa 0,05 bis etwa 4 g/l vorliegt.
76. Lösung nach Anspruch 75, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäure in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 1 g/l vorliegt.
77. Lösung nach einem der Ansprüche 74, 75 und 76, dadurch gekennzeichnet, daß sie als organische Carbonsäure Malonsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Glucon-säure, Weinsäure oder Zitronensäure, oder ein Gemisch davon oder Salze davon enthält.
78. Lösung nach Anspruch 8 oder einem der Ansprüche 9 bis 76, wenn er von Anspruch 8 abhängig ist, dadurch gekennzeichnet, daß sie den Bestandteil G, 1-Hydroxi-ethyliden-1, 1-diphosphonsäure, in einer Menge von etwa 0,05 bis etwa 3 g/l enthält.
79. Lösung nach Anspruch 78, dadurch gekennzeichnet, daß sie die 1-Hydroxi-ethyliden-1, 1-diphosphonsäure in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 0,5 g/l enthält.

- 19 -

80. Lösung nach Anspruch 8 oder einem der Ansprüche 9 bis 79, wenn er von Anspruch 8 abhängig ist, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Zitronensäure in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 10 g/l enthält.
81. Lösung nach Anspruch 80, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Zitronensäure in einer Menge von etwa 0,5 bis etwa 1,5 g/l enthält.
82. Wäßriges Konzentrat, geeignet für die Verdünnung mit Wasser und dem Zusatz von
  - A) Wasserstoffionen zur Vorsehung eines pH-Wertes im sauren Bereich,
  - B) eines Oxidationsmittels und
  - C) Ionen mindestens eines der Metalle aus der Gruppe von Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Aluminium, Lanthan, Lanthaniden-Gemische und Cer, sowie Gemische davon, zur Erzeugung eines Bades, das für die Behandlung eines aufnahmefähigen Metallsubstrats zur Erzeugung eines Passivierungsfilsms darauf geeignet ist, dadurch gekennzeichnet, daß das Konzentrat enthält: etwa 10 bis etwa 80 g/l Chromionen, die im wesentlichen vollständig im dreiwertigen Zustand vorliegen, und etwa 5 bis etwa 50 g/l, berechnet als  $\text{SiO}_2$ , eines organischen quaternären Ammoniumsilicats.

30.08.82

3213384

- 20 -

83. Konzentrat nach Anspruch 82, dadurch gekennzeichnet, daß es außerdem bis zu etwa 50 g/l Halogenionen enthält.
84. Konzentrat nach Anspruch 82 oder 83, dadurch gekennzeichnet, daß es ferner eine oberflächenaktive Substanz in einer Menge bis zu etwa 5 g/l enthält.
85. Wäßrige Lösung nach Anspruch 4, im wesentlichen wie sie hierin mit Bezug auf die Beispiele 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5B, 2.5C, 2.5D, 2.6, 2.7 oder 2.8 beschrieben ist.
86. Verfahren zur Behandlung eines aufnahmefähigen Substrats zur Verleihung eines Chromat-Passivierungsfilms, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat mit einer Lösung des Anspruchs 4 oder einem der Ansprüche 9 bis 81, wenn er von Anspruch 4 abhängig ist, oder des Anspruchs 85 bei einer Temperatur von etwa 4 bis 66°C eine zur Bildung eines Passivierungsfilm ausreichenden Zeit behandelt wird.
87. Verfahren nach Anspruch 86, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat nach einem der Beispiele 2.1 bis 2.4, 2.5B, 2.5C, 2.5D, 2.6, 2.7 oder 2.8 behandelt wird.

- 21 -

88. Aufnahmefähiges Substrat, das nach einem der Ansprüche 86 und 87 passiviert worden ist.
89. Lösung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Lösung nach dem Beispiel 1.1 oder 1.2 ist.
90. Verfahren zur Behandlung eines aufnahmefähigen Metallsubstrats, um ihm einen Passivierungsfilm zu verleihen, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat mit einer Lösung nach Anspruch 2 oder einem der Ansprüche 9 bis 81, wenn er von Anspruch 2 oder 89 abhängig ist, bei einer Temperatur von etwa 4 bis etwa 66°C für eine Zeit, die ausreicht, einen Passivierungsfilm zu bilden, in Kontakt gebracht wird.
91. Verfahren nach Anspruch 90, dadurch gekennzeichnet, daß es wie in Beispiel 1.1 oder 1.2 beschrieben, durchgeführt wird.
92. Aufnahmefähiges Substrat, das nach dem Verfahren des Anspruchs 90 oder 91 passiviert worden ist.
93. Lösung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Lösung nach einem der Beispiele 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 oder 3.5 ist.

20.08.82

3213384

- 22 -

94. Verfahren zur Behandlung eines aufnahmefähigen Metallsubstrats zur Verleihung eines Chromat-Passivierungsfilms, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat mit einer Lösung nach Anspruch 5 oder einer der Ansprüche 9 bis 81, der von Anspruch 5 oder 93 abhängig ist, bei einer Temperatur von etwa 4 bis etwa 66°C eine Zeit, die zur Bildung eines Passivierungsfilmes darauf ausreicht, in Kontakt gebracht wird.
95. Verfahren nach Anspruch 94, dadurch gekennzeichnet, daß es wie in einem der Beispiele 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 und 3.5 durchgeführt wird.
96. Aufnahmefähiges Substrat, welches nach dem Verfahren des Anspruchs 94 oder 95 passiviert worden ist.
97. Lösung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Lösung nach einem der Beispiele 4.1, 4.2, 4.3 ist.
98. Verfahren zur Behandlung eines aufnahmefähigen Metallsubstrats zur Verleihung eines Chromat-Passivierungsfilms, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat mit einer Lösung nach Anspruch 6 oder einem der Ansprüche 9 bis 81, wenn er von Anspruch 6 oder 97 abhängig ist,

- 23 -

bei einer Temperatur von etwa 4 bis etwa 66°C eine Zeit, die zur Bildung eines Passivierungsfilms darauf ausreicht, in Kontakt gebracht wird.

99. Verfahren nach Anspruch 98, dadurch gekennzeichnet, daß es nach einem der Beispiele 4.1, 4.2 und 4.3 ausgeführt wird.
100. Aufnahmefähiges Substrat das nach dem Verfahren des Anspruchs 98 oder 99 passiviert worden ist.
101. Wässrige Lösung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Lösung nach einem der Beispiele 5.1 bis 5.8 ist.
102. Verfahren zur Behandlung eines aufnahmefähigen Metallsubstrats zur Verleihung eines Chromat-Passivierungsfilms, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat mit einer Lösung nach Anspruch 7 oder einem der Ansprüche 9 bis 81, wenn er von Anspruch 7 abhängig ist oder Anspruch 101, bei einer Temperatur von etwa 4 bis 66°C eine zur Bildung eines Passivierungsfilms ausreichende Zeit in Kontakt gebracht wird.
103. Verfahren zur Behandlung eines aufnahmefähigen Metallsubstrats zur Verleihung eines Chromat-Passivierungsfilms,

films, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat mit einer Lösung nach Anspruch 7 oder einem der Ansprüche 9 bis 81, wenn er von Anspruch 7 abhängig ist, oder nach Anspruch 101 bei einer Temperatur von etwa 4 bis etwa 66°C eine zur Bildung eines Passivierungsfilm ausreichende Zeit in Kontakt gebracht wird; das passivierte Substrat mit einer verdünnten wäßrigen Spülösung, die ein badlösliches und verträgliches Silicat in einer Menge enthält, die ausreicht, die Korrosionsbeständigkeit und Härte des Passivierungsfilm zu verbessern, in Kontakt gebracht und danach das passivierte, mit Silicat gespülte Substrat getrocknet wird.

- 104. Verfahren nach Anspruch 102 oder 103, dadurch gekennzeichnet, daß es nach einem der Beispiele 5.1 bis 5.8 durchgeführt wird.
- 105. Aufnahmefähiges Substrat, dadurch gekennzeichnet, daß es nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 102, 103 und 104 passiviert worden ist.
- 106. Wäßrige Lösung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Lösung nach einem der Beispiele 6.1 bis 6.5 ist.

107. Verfahren zur Behandlung eines aufnahmefähigen Metallsubstrats zur Verleihung eines Chromat-Passivierungsfilms, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat mit einer Lösung nach Anspruch 8 oder einem der Ansprüche 9 bis 81, wenn er von Anspruch 8 abhängig ist, oder nach Anspruch 106 bei einer Temperatur von etwa 4 bis etwa 66°C eine für die Bildung des Passivierungsfilms ausreichende Zeit in Kontakt gebracht wird.
108. Verfahren zur Behandlung eines aufnahmefähigen Metallsubstrats zur Verleihung eines Chromat-Passivierungsfilms, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat mit einer Lösung nach Anspruch 8 oder einem der Ansprüche 9 bis 81, wenn er von Anspruch 8 abhängig ist, oder nach Anspruch 105 bei einer Temperatur von etwa 4 bis etwa 66°C eine für die Bildung eines Passivierungsfilms ausreichende Zeit in Kontakt gebracht wird, das passivierte Substrat mit einer verdünnten wäßrigen Spülösung, die ein badlösliches und verträgliches Silicat in einer Menge enthält, die ausreicht, die Korrosionsbeständigkeit und die Härte des Passivierungsfilms zu verbessern, in Kontakt gebracht und danach das passivierte, mit Silicat gespülte Substrat getrocknet wird.

20.08.82

3213384

- 26 -

109. Verfahren nach Anspruch 107 oder 108, dadurch gekennzeichnet, daß es nach einem der Beispiele 6.1 bis 6.5 durchgeführt wird.
110. Aufnahmefähiges Substrat, das nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 107, 108 oder 109 passiviert worden ist.
111. Verfahren zur Behandlung eines aufnahmefähigen Metallsubstrats zur Verleihung eines verbesserten Chromat-Passivierungsfilms, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige saure Lösung, die wirksame Mengen von Chromionen, die weitgehend alle im dreiwertigen Zustand sind, Wasserstoffionen zur Vorsehung eines pH-Wertes von etwa 1,2 bis etwa 2,5, ein Oxidationsmittel und Ionen von mindestens einem der Metalle Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Aluminium, Lanthan, Lanthaniden-Gemischen und Cer sowie Gemische davon enthält, hergestellt wird; das Substrat mit der wäßrigen sauren Lösung eine zur Bildung eines Passivierungsfilms ausreichende Zeit in Kontakt gebracht, das passivierte Substrat mindestens etwa 2 Sek. mit einer verdünnten wäßrigen Spülösung, die ein badlösliches und verträgliches Silicat in einer Menge, die ausreicht, dem Passivierungsfilm verbesserte Härte und dem Substrat verbesserte Korrosions-

- 27 -

beständigkeit zu verleihen, behandelt und das passiviert, mit Silicat gespülte Substrat getrocknet wird.

112. Verfahren nach Anspruch 111, dadurch gekennzeichnet, daß das passivierte Substrat vor dem Inkontaktbringen mit der wäßrigen Silicat-haltigen Spüllösung mit Wasser gespült wird.
113. Verfahren nach Anspruch 112 oder 113, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Spüllösung verwendet wird, die etwa 1 bis 40 g/l des Silicats, berechnet als  $\text{SiO}_2$ , enthält.
114. Verfahren nach Anspruch 113, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Spüllösung verwendet wird, die etwa 5 bis etwa 15 g/l des Silicats, berechnet als  $\text{SiO}_2$ , enthält.
115. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 111 bis 114, dadurch gekennzeichnet, daß als Silicat ein anorganisches Silicat eingesetzt wird.
116. Verfahren nach Anspruch 115, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganisches Silicat ein Alkali-Metall-oder Ammoniumsilicat eingesetzt wird.

117. Verfahren nach einem der Ansprüche 111 bis 114, dadurch gekennzeichnet, daß als Silicat eine organische Silicatverbindung eingesetzt wird.
118. Verfahren nach Anspruch 117, dadurch gekennzeichnet, daß als organisches Silicat ein quaternäres Ammoniumsilicat eingesetzt wird.
119. Verfahren nach Anspruch 117 oder 118, dadurch gekennzeichnet, daß als organisches Silicat eine Verbindung der allgemeinen Formel



eingesetzt wird, in der bedeuten:

R ein quaternärer Ammoniumrest, der mit vier organischen Radikalen aus der Gruppe von Alkyl, Alkenyl, Alkanol, Aryl, Alkaryl oder Gemischen davon substituiert ist;

R' ein Wasserstoffatom;

x eine Zahl von 1 bis 3; und

y eine Zahl von 0 bis 15.

120. Verfahren nach einem der Ansprüche 111 bis 119, dadurch gekennzeichnet, daß das Spülen mit einer

wäßrigen Spüllösung einer Temperatur von etwa 10 bis etwa 66°C vorgenommen wird.

121. Verfahren nach einem der Ansprüche 111 bis 120, dadurch gekennzeichnet, daß das Spülen des passivierten Substrats über eine Zeit von mindestens etwa 1 Sek. bis etwa 1 Min. durchgeführt wird.
122. Verfahren nach einem der Ansprüche 111 bis 121, dadurch gekennzeichnet, daß eine Spüllösung eingesetzt wird, die ferner etwa 0,05 bis etwa 5 g/l eines verträglichen Netzmittels enthält.
123. Verfahren nach einem der Ansprüche 111 bis 122, dadurch gekennzeichnet, daß eine Spüllösung verwendet wird, die ferner etwa 1 bis etwa 50 g/l eines emulgierbaren Öls enthält.
124. Verfahren nach einem der Ansprüche 111 bis 122, dadurch gekennzeichnet, daß eine Spüllösung verwendet wird, die ferner ein Alkalimetall- oder Ammonium-Nitrit oder Gemische davon in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 1 g/l enthält.
125. Verfahren nach Anspruch 111, dadurch gekennzeichnet, daß es nach einem der Beispiele 7.1, 7.2A bis 7.2N

20-08-82

3213384

- 30 -

oder 7.3A bis 7.3F ausgeführt wird.

126. Aufnahmefähiges Substrat, dadurch gekennzeichnet, daß es dem Verfahren nach einem der Ansprüche 111 bis 125 unterworfen worden ist.
127. Aufnahmefähiges Substrat nach einem der Ansprüche 88, 92, 96, 100, 104, 110 und 126, bei welchem die behandelte Oberfläche aus Zink, Zinklegierung, Cadmium, Cadmiumlegierung, Aluminium, Aluminiumlegierung, Magnesium oder Magnesiumlegierung besteht.

- 31 -

10.04.60

3213384

- 31 -

Die Erfindung betrifft die Passivierung von Metalloberflächen, um ihnen das Aussehen einer Chrompassivierung zu verleihen.

Es sind bereits viele Chrom enthaltende wäßrige Lösungen zur Behandlung von Oberflächen aus Zink, Zinklegierungen, Cadmium, Cadmiumlegierungen und Aluminium verwendet oder vorgeschlagen worden, um die Korrosionsbeständigkeit dieser Oberflächen zu erhöhen und ferner, um ihr Aussehen durch Verleihung eines gelben oder eines blau-glänzenden, eine Chromdeckschicht vortäuschenden Überzugs zu verbessern.

Derartige Behandlungslösungen enthielten ursprünglich 6-wertiges Chrom und in den letzten Jahren lag der Chrombestandteil als ein Gemisch von 6- und 3-wertigem Chrom vor. Die geringere Toxizität des 3-wertigen Chroms und die größere Einfachheit und Wirksamkeit in der Behandlung von Abwässern, die 3-wertiges Chrom enthalten, hat zu einem größeren Einsatz von Passivierungslösungen geführt, in welchen der Chrombestandteil im wesentlichen vollständig in 3-wertigem Zustand vorliegt. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die bekannten Cr-3-haltigen Passivierungslösungen die Korrosionsbeständigkeit von Oberflächen aus Zink, Zinklegierungen, Cadmium, Cadmiumlegierungen, Aluminium, Aluminiumlegierungen, Magnesium und Magnesium-

- 32 -

10.04.82  
3213384

- 32 -

legierungen etwas weniger gut verbessern als die traditionellen Cr-6-haltigen Lösungen, so daß weitere Verbesserung der Cr-3-haltigen Passivierungslösungen weiterhin erforderlich ist.

Der ausgezeichnete Korrosionsschutz, den Cr-6-haltige Passivierungslösungen verleihen, ist im allgemeinen mit einem hellgelben irisierenden Passivierungsfilm verbunden, der in den ASTM-Spezifikationen anerkannt und in sie aufgenommen ist. Üblicherweise sind die Passivierungsfilme von 3-wertigem Chrom von klarer bis hellblauer Farbe und geringerem Korrosionsschutz als die gelben Passivierungsfilme von 6-wertigem Chrom. Dieses Problem wird weiter dadurch erschwert, daß von den üblichen Zink- und Cadmium-Cyanidbädern zu sauren und alkalischen cyanidfreien Bädern übergegangen ist, die Metallüberzüge erzeugen, welche für Chrompassivierungsbehandlungen nicht aufnahmefähig sind.

Beispiele für bekannte Zusammensetzungen und Verfahren zur Behandlung von Metalloberflächen sind in den nachstehend aufgeführten US-PSen 2 393 663, 2 559 878, 3 090 710, 3 553 034, 3 755 018, 3 795 549, 3 880 772, 3 932 198, 4 126 490, 4 171 231; den GB-PSen 586 517 und 1 461 244 sowie der DE-PS 2 526 832 offenbart.

- 33 -

10.04.83

3213384

- 33 -

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Lösung zur Behandlung von Metallocberflächen, insbesondere Zink- und Zinklegierungsoberflächen zu schaffen, um ihnen erhöhte Korrosionsbeständigkeit zu verleihen. Die Lösung soll auch bei Metallüberzügen, die aus Cyanid-freien Bädern erhalten worden sind, anwendbar sein. Darüber hinaus soll ein Verfahren zur Passivierung von Metalloberflächen mit dieser Lösung angegeben werden.

Die Aufgabe wird nach dem weitesten Aspekt der Erfindung gelöst durch eine wäßrige saure Lösung, die für die Behandlung aufnahmefähiger Metallsubstrate zur Verleihung eines Passivierungsfilsms geeignet ist, die enthält:

- A) Wasserstoffionen zur Vorsehung eines pH-Wertes im sauren Bereich;
- B) ein Oxidationsmittel; und
- C) Ionen von mindestens einem der Metalle, Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Aluminium, Lanthan, Lanthanid-Gemische oder Cer oder Gemische davon in einer dem zu behandelnden Substrat verbesserte Korrosionsbeständigkeit verleihenden Menge.

Die Erfindung ist besonders gut für die Behandlung von aus alkalischen und sauren Cyanid-freien galvanischen Bädern erhaltenen Zink- und Cadmium-Überzügen geeignet, um diesen verbesserte Korrosionsbeständigkeit zu ver-

- 34 -

100480

3213384

- 34 -

leihen. Sie ist jedoch nicht auf die Behandlung solcher Überzüge beschränkt. Besonders zufriedenstellende Ergebnisse werden bei galvanischen Dekorations-Zink- und Cadmium-Überzügen des glänzenden und des halbgänzenden Typs erhalten, obwohl auch auf Zink- und Zinklegierungssubstraten, wie galvanisierte Substrate, Zink-Spritzgußteile und Substrate aus Cadmium oder Cadmiumlegierungen, die vornehmlich Cadmium enthalten, gute Ergebnisse erzielt werden. Obwohl die Erfindung in ihren verschiedenen Aspekten, wie hierin beschrieben, besonders auf die Behandlung von Zink- und Zinklegierungs-Oberflächen gerichtet ist, ist festgestellt worden, daß gute Ergebnisse auch bei der Behandlung von Oberflächen aus Aluminium, Aluminium-Legierung, Magnesium und Magnesium-Legierung zur Bildung eines Passivierungs-Films oder -Überzugs erhalten werden. Dem entsprechend ist die Erfindung in ihrem weitesten Sinne auf die Behandlung von Metallocberflächen gerichtet, die, wenn sie mit der Lösung nach der Erfindung unter den offenbarten Verfahrensparametern behandelt werden, aufnahmefähig oder empfänglich für die Bildung eines Passivierungsfilms darauf sind.

Nach dem Verfahrensaspekt der Erfindung werden Oberflächen aus Zink, Cadmium, Zinklegierung, Cadmiumlegierung, Aluminium und Magnesium mit der wäßrigen sauren Behandlungslösung bei einer Temperatur im Bereich von etwa 4 bis etwa 66°C beispielsweise eine Zeit im Bereich von etwa

- 35 -

10 Sek. bis etwa 1 Min. behandelt, um den gewünschten Passivierungsfilm zu bilden.

Ein Behandlungsbad gemäß den verschiedenen Aspekten der Erfindung, die im einzelnen noch beschrieben werden, kann auf das Substrat durch Sprühen, Eintauchen, Überspülen oder dergl. eine zur Bildung des Passivierungsfilms ausreichende Zeit aufgebracht werden. Die Behandlungslösung wird in einem Temperaturbereich von etwa 4 bis etwa 66°C, vorzugsweise etwa 21 bis 32°C gehalten. Temperaturen von über etwa 32°C führen leicht zu einem raschen Verlust an Peroxid-Oxidationsmitteln, wogegen Temperaturen unter etwa 21°C die Aktivität des Bades herabsetzen, was längere Zeiten zur Bildung eines Passivierungsfilms vorgegebener Dicke und Farbintensität erforderlich macht. Kontaktzeiten von etwa 20 bis 30 Sek. bis etwa 1 Min. führen zu zufriedenstellenden Ergebnissen, besonders bevorzugt ist eine Kontaktzeit von etwa 30 Sek.

Gemäß dem ersten Aspekt der Erfindung wird eine Passivierungslösung vorgesehen, die keine Chromionen enthält und wirksam ist, Oberflächen aus Zink, Cadmium und Aluminium sowie Legierungen davon Korrosionsbeständigkeit zu verleihen.

Mit der Behandlungslösung und dem Verfahren nach diesem Aspekt der Erfindung werden selektiv ein klarer blau-

10.04.80  
3213384

- 36 -

glänzender oder ein klarer hellgelber Passivierungsfilm auf Oberflächen aus Zink, Zinklegierung, Cadmium, Cadmiumlegierung, Aluminium und Magnesium erhalten, der verbesserte Korrosionsbeständigkeit verleiht. Das Verfahren ist einfach zu kontrollieren und durchzuführen, leistungsfähig und wirtschaftlich.

Die Merkmale und Vorteile der Erfindung von ihrem ersten Aspekt aus gesehen werden erreicht durch eine wäßrige saure Behandlungslösung, die als ihre wesentlichen Bestandteile enthält: Wasserstoffionen, vorzugsweise zur Vorsehung eines pH-Wertes von etwa 1,2 bis etwa 2,5, die gewöhnlich in Form von Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure, eingeführt werden; ein Oxidationsmittel, von denen Wasserstoffperoxid selbst bevorzugt wird, vorzugsweise in einer Menge von etwa 1 bis etwa 20 g/l; Eisen- und Kobaltionen in einer Menge, die ausreicht, dem behandelten Substrat erhöhte Korrosionsbeständigkeit zu verleihen und vorzugsweise im Bereich von etwa 0,02 bis etwa 1 g/l zur Bildung eines blau-glänzenden oder klaren Passivierungsfilms liegt.

Die Behandlungslösung enthält ein Oxidationsmittel in einer Menge, die die Aktivierung der Metalloberfläche und Bildung eines Passivierungsfilms darauf bewirkt, und Eisen- und Kobaltionen in Mengen, die die Passivierung des Bades

- 37 -

bewirkt und dem Passivierungsfilm die notwendige Anfangshärte gibt. Die Behandlungslösung kann wahlfrei ferner Cerionen enthalten, und zwar in einer Menge, die eine weitere Aktivierung des Bades und die Förderung der Bildung eines klaren hellgelben Passivierungsfilms bewirkt. Außerdem kann die Behandlungslösung wahlfrei Halogenionen, einschließlich Fluor-, Chlor- und Brom-Ionen zur Erhöhung der Härte des Passivierungsfilms sowie ein oder mehrere verträgliche Netzmittel, vorzugsweise in kleiner Menge, zur Erreichung guten Kontakts mit dem zu behandelnden Substrat enthalten. Die Eisen- und Kobalt-Ionen werden üblicherweise als badlösliche und verträgliche Salze, einschließlich Sulfate, Nitrate und Halogenide eingeführt. Die Konzentration von Eisenionen plus Kobaltionen für eine geeignete Aktivierung des Behandlungsbades wird im Bereich von etwa 0,02 bis etwa 1 g/l, vorzugsweise von etwa 0,1 bis etwa 0,2 g/l gehalten. Die Eisenionen und die Kobaltionen liegen jeder für sich in Mengen von etwa 0,01 bis 0,5 g/l, vorzugsweise von etwa 0,05 bis etwa 0,1 g/l vor.

Wenn ein Passivierungsfilm von hellgelbem Aussehen gewünscht wird, enthält das Behandlungsbad ferner Cerionen in Mengen, so daß eine weitere Aktivierung bewirkt und dem Passivierungsfilm auf dem behandelten Substrat eine klar gelbe Farbe bzw. eine irisierende hellgelbe Farbe verliehen wird. Die Cerionen können in das Bad in Form

10.04.88  
3213384

- 38 -

eines löslichen und verträglichen Cer-Salzes eingeführt werden einschließlich Cersulfat ( $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ); Halogen-salze wie Cero-Chlorid ( $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ); oder Nitratsalze, wie Cer-Nitrat ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 (\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Ge-wöhnlich wird mindestens ein kleiner Anteil der Cer-Ionen in das Bad in 4-wertigem Zustand eingeführt, um die charakteristische gelbe Farbe des  $\text{Ce}^{+4}$  in dem Passivie-rungsfilm zu erzeugen. Oxidationsmittel wie Wasserstoff-peroxid jedoch wandeln sich an der Grenzfläche des zu be-handelnden Substrats infolge des dort herrschenden höheren pH-Wertes von einem Reduktionsmittel wieder in ein Oxi-dationsmittel zurück und oxidieren mindestens einen Teil der Ce-3-ionen zum Ce-4, die im Film abgeschieden werden und die charakteristische gelbe Farbe verleihen. Demgemäß können, wenn solche Oxidationsmittel, wie Wasserstoffper-oxid verwendet werden, alle Cer-Ionen, wenn gewünscht, dem Bad in 3-wertigem Zustand zugeführt werden. Ein Teil davon wird an der Grenzfläche des Substrats in den 4-wer-tigen Zustand übergeführt. Der Passivierungsfilm enthält gewöhnlich ein Gemisch von Verbindungen des 3-wertigen und des 4-wertigen Cers, und die Intensität der gelben Farbe des Films wird von der Konzentration der vorhandenen Ver-bindungen des 4-wertigen Cers bestimmt. Die Cer-Ionen ver-leihen dem Passivierungsfilm nicht nur eine hellgelbe Farbe, sondern verbessern auch die Korrosionsbeständigkeit des behandelten Substrats. Wegen der Lösungsschwierigkeiten

- 39 -

wird Cersulfat dem Bad vorzugsweise in Form einer sauren Lösung, wie einer verdünnten Schwefelsäurelösung, die Cersulfat gelöst enthält, zugesetzt.

Die Konzentration der Cer-Ionen in dem Bad kann im Bereich von etwa 0,5 bis zu etwa 10 g/l liegen; bevorzugt werden Konzentrationen von etwa 1,0 bis etwa 4,0 g/l. Die Konzentration der Cer-Ionen wird teilweise von der gewünschten Farbintensität des gelben Überzugs bestimmt, und höhere Cer-Ionenkonzentrationen erzeugen eine entsprechende Verstärkung der gelben Farbe des Passivierungsfilms.

Aus Kostengründen werden die Cer-Ionen vorzugsweise in Form eines im Handel erhältlichen Gemisches von Salzen der seltenen Erden der Lanthaniden-Reihe, welches Cer-Verbindungen als Hauptbestandteil enthält, eingearbeitet. Ein solches im Handel erhältliches Material ist eine Cero-chloridlösung eines Feststoffgehaltes von etwa 46 %, wovon der überwiegende Teil  $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ist. Die Cero-chloridlösung wird erhalten aus einem Konzentrat seltener Erdoxide (SEO), (das von der Firma Molycorp, Inc. of White Plains, New York unter dem Produkt Code 5310 in den Handel gebracht wird); es enthält mindestens 99 % SEO, wovon 96 %  $\text{CeO}_2$ , 2,7 %  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 1 %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  und 0,3 %  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  sind. Vom gleichen Hersteller ist eine Cer-Sulfatlösung im Handel

10.04.80  
3213384

- 40 -

mit einem Feststoffgehalt von etwa 42 %, wovon der Hauptteil  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ist; auch diese Lösung wird aus dem SEO-Konzentrat hergestellt und enthält andere seltene Erden in den gleichen geringen Mengen.

Das Betriebsbad nach diesem ersten Aspekt der Erfindung kann in üblicher Weise durch Verwendung eines Konzentrates, das die aktiven Bestandteile mit Ausnahme der Cer-Ionen und des Oxidationsmittels enthält, hergestellt werden, das mit Wasser, dem die Cer-Ionen zugefügt sind, wenn solche eingesetzt werden, verdünnt werden kann. Das Oxidationsmittel wird separat zugegeben, um ein Bad zu erhalten, das die Bestandteile in den gewünschten Konzentrationen enthält. In gleicher Weise kann das Bad, kontinuierlich oder periodisch, ergänzt oder wieder aufgefrischt werden, indem ein Konzentrat der aktiven Bestandteile, ausgenommen die Cer-Ionen und das Oxidationsmittel, welche dem Bad gesondert eingearbeitet werden, zugefügt wird. Z.B. kann ein Wiederauffischungs-Konzentrat enthalten: etwa 0,5, bis etwa 50 g/l Eisen- und Kobalt-Ionen, Halogen-Ionen bis zu etwa 20 g/l und, wenn verwendet, eine geeignete oberflächenaktive Substanz in einer Menge von bis zu etwa 5 g/l. Ein solches Wiederauffischungskonzentrat ist geeignet, mit etwa 96 Vol.-% Wasser, dem ggf. Cer-Ionen zugesetzt sind, verdünnt zu werden. Ein Oxidationsmittel wird zugesetzt, um ein Betriebsbad zu erhalten, das die

- 41 -

aktiven Bestandteile innerhalb der spezifischen Bereiche enthält. Das Oxidationsmittel, wie Wasserstoffperoxid z.B., wird dem Bad vorzugsweise in Form einer im Handel erhältlichen etwa 35 bis 40 Vol.-%igen Lösung zugesetzt.

Wie weiter vorn gesagt, ist es zweckmäßig, das Cer-Sulfat wegen seiner geringen Löslichkeit in Form einer wäßrigen sauren Lösung einzuarbeiten. Die Verwendung von Cer-Sulfat in den hohen Konzentrationen, die zur Herstellung eines Konzentrats mit den übrigen aktiven Bestandteilen, ausgenommen dem Peroxid, erforderlich sind, führt normalerweise zum Ausfallen der Cer-Verbindung. Selbst wenn das Cer als Halogenid oder Nitrat eingesetzt wird, verursachen Sulfat-Ionen, die in das Konzentrat durch einen der anderen Bestandteile eingeführt worden sind, einen Niederschlag.

Demgemäß wird das Cer-Konzentrat vorzugsweise als separate Zusatzkomponente hergestellt; es können wäßrige saure Lösungen von Cer-Chlorid oder Cer-Sulfat einer Cer-Ionenkonzentration von etwa 200 bis etwa 320 g/l bzw. etwa 60 bis etwa 100 g/l sein. Die Cer-Konzentrate können die weiter oben genannten, im Handel erhältlichen Materialien (von Molycorp, Inc.) einschließen.

Das Behandlungsbad enthält Wasserstoffionen vorzugsweise in einer Menge, daß ein pH-Wert von etwa 1,2 bis etwa

10.04.82

n 3213384

- 42 -

2,5, insbesondere von etwa 1,5 bis etwa 2,0 gewährleistet ist. Das Sauer-Einstellen des Bades innerhalb des gewünschten pH-Wert-Bereiches kann mit vielen verschiedenen Mineralsäuren und organischen Säuren vorgenommen werden, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure; Schwefelsäure und Salpetersäure werden bevorzugt. Das Vorliegen von Sulfat-Ionen im Bad hat sich als vorteilhaft für die Erreichung der gewünschten Passivierung des Substrats erwiesen; die Sulfat-Ionen können durch Zusatz von Schwefelsäure oder von Sulfaten der anderen Badbestandteile eingeführt werden. Die Sulfat-Ionen-Konzentration kann im Bereich von bis zu etwa 15 g/l liegen, bevorzugt wird eine Konzentration von etwa 0,5 bis etwa 5 g/l.

Das Behandlungsbad enthält ein oder mehrere Oxidationsmittel, die badverträglich sind. Dazu gehören Wasserstoffperoxid und Metallperoxide, von denen die Alkalimetallperoxide bevorzugt werden. Besonders bevorzugt wird handelsübliches Wasserstoffperoxid, das etwa 25 bis 60 Vol.-% Peroxid enthält. Es können auch andere Peroxide wie Zinkperoxid verwendet werden. Außerdem haben sich Ammonium- und Alkalimetall-Persulfate als wirksame Oxidationsmittel erwiesen.

Die Konzentration des Oxidationsmittels oder des Gemisches

- 43 -

10.04.80

3213384

- 43 -

von Oxidationsmitteln wird so gesteuert, daß das gewünschte Oberflächenaussehen des behandelten Substrats erzielt wird. Die Konzentration des Oxidationsmittels kann im Bereich von etwa 1 bis etw 20 g/l, vorzugsweise von etwa 3 bis etwa 7 g/l liegen, berechnet auf Basis des Gewichts von Wasserstoffperoxid gleicher Wirksamkeit (berechnet als H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Das Bad kann als wahlfreien aber vorzugsweise eingesetzten Bestandteil Halogen-Ionen enthalten, einschließlich Chlor-Brom- und Fluor-Ionen, welche, wie gefunden wurde, die Härte des Films auf dem behandelten Substrat erhöhen.

Die Halogen-Ionen oder Gemische davon können üblicherweise in Form von Alkalimetallsalzen oder Ammoniumsalzen sowie Salzen der weiter oben aufgeführten Metalle eingeführt werden. Die Konzentration des Gesamthalogens im Bad reicht normalerweise bis zu etwa 8 g/l, wobei Konzentrationen von etwa 0, 1 bis etwa 2,5 g/l typisch sind.

Nach dem zweiten, vierten und fünften Aspekt der Erfindung kann es vorteilhaft sein, daß die Gesamthalogenkonzentration im Bad normalerweise bis etwa 2 g/l beträgt und z.B. im Bereich von etwa 0, 1 bis etwa 0,5 g/l liegt.

Außerdem kann die Verwendung einer kleinen wirksamen Menge eines badverträglichen Netzmittels zu guten Ergebnissen

- 44 -

10.04.83

3213384

- 44 -

hinsichtlich der Natur des abgeschiedenen Passivierungs-films führen. Wenn ein Netzmittel eingesetzt wird, so kann es in Mengen bis zu etwa 1 g/l vorliegen, wobei Konzen-trationen von etwa 50 bis etwa 100 mg/l bevorzugt werden.

Geeignete Netzmittel schließen aliphatische Fluorcarbon-sulphonate ein, die im Handel von 3M unter Namen wie z.B. Fluorad FC 98 erhältlich sind. Es ist ein nicht-schäumendes Netzmittel. Etwa 100 mg/l im betriebenen Bad verbessern die Farbe und Härte des Passivierungsfilms. Eine zweite Klasse geeigneter Netzmittel sind die Sulfo-derivate der Bernsteinsäure. Ein Beispiel für diese Klasse ist das Aerosol MA-80; es ist der Dihexylester der Natriumsulfo-bernsteinsäure und wird von der American Cyanamid Company in den Handel gebracht. Eine dritte Klasse geeigneter Netzmittel sind die Sulfonate von Naphthalin; es sind linear-Alkylnaphthalin-sulphonate, wie z.B. Petro BA der Petrochemical Company.

Gemäß der zweiten Ausführungsform der Erfindung ist eine Behandlungslösung und ein Behandlungsverfahren geschaffen, welche Oberflächen aus Zink, Zinklegierung, Cadmium, Cadmiumlegierung sowie Aluminium und Magnesium verbesserte Korrosionsbeständigkeit verleihen und einen gewünschten Oberflächen-Finish im Bereich von klarem Glanz bis zu hellem blau-glänzendem Aussehen gibt. Das Verfahren ist

- 45 -

10.04.62

3213384

- 45 -

einfach zu kontrollieren und durchzuführen, leistungsfähig und wirtschaftlich zu betreiben. Bei dieser sowie der dritten bis siebten Ausführungsform der Erfindung werden 3-wertige Chrom-Ionen verwendet.

Die Merkmale und Vorteile der zweiten Ausführungsform der Erfindung werden erreicht durch die Bereitstellung einer wässrigen Behandlungslösung, die als wirksame Bestandteile enthält: Chrom-Ionen, die im wesentlichen im 3-wertigen Zustand vorliegen, vorzugsweise im Bereich von etwa 0,05 g/l bis zur Sättigung; Wasserstoffionen, vorzugsweise zur Einstellung des pH-Wertes der Lösung auf einen Wert von etwa 1,5 bis etwa 2,2, was gewöhnlich durch Einarbeiten von Mineralsäure, wie Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure geschehen kann; ein Oxidationsmittel, wovon Wasserstoffperoxid selbst bevorzugt wird, vorzugsweise in einer Menge von etwa 1 bis etwa 20 g/l; und Eisen-Ionen, vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,05 bis etwa 0,5 g/l, z.B. im Ferri-Zustand, in Kombination mit Ionen mindestens eines Metalls aus der Gruppe von Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Lanthan, einem Lanthanid-Gemisch und Gemischen davon, die in einer Menge vorliegen, die ausreicht, dem behandelten Substrat verbesserte Korrosionsbeständigkeit zu verleihen, das Bad zu aktivieren und einen Chrom-Passivierungsfilm auf dem Substrat zu bilden. Wie in Verbindung mit dem ersten Aspekt (oder der

- 46 -

10.04.83

3213384

- 46 -

ersten Ausführungsform) der Erfindung erwähnt, kann die Lösung ferner wahlfrei Halogen-Ionen zur Erhöhung der Härte des Überzugs sowie ein Netzmittel enthalten.

Während diese zweite Ausführungsform der Erfindung in gleicher Weise wie die erste anwendbar ist, wird im Fall von galvanischen dekorativen Zinküberzügen eine Verbesserung des Aussehens solcher Substrate zusätzlich zur Korrosionsbeständigkeit durch den Passivierungsfilm verliehen, dessen Aussehen von klar glänzend bis hellblau glänzend, was das Aussehen eines Chromüberzuges vortäuscht, reicht.

Die Behandlungslösung enthält: ein Oxidationsmittel in einer Menge, die Aktivierung des hydratisierten 3-wertigen Chroms unter Bildung eines Chromatfilms auf der Metalloberfläche bewirkt; Eisen-Ionen im Ferri-Zustand in einer Konzentration von etwa 0,05 bis etwa 0,5 g/l; und Ionen mindestens eines zusätzlichen Metalls aus der Gruppe von Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Lanthan und Gemischen davon in einer Menge, die dem gelatinösem Chromatfilm eine wesentlich Anfangshärte (integral initial hardness) gibt.

Die Cr<sup>+3</sup>-Ionen können in Form irgendeines badlöslichen und verträglichen Salzes eingearbeitet werden, wie Chrom-Sulfat

- 47 -

( $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2$ ), Chromalaun ( $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ ), Chromchlorid ( $\text{CrCl}_3$ ), Chrombromid ( $\text{CrBr}_3$ ), Chromfluorid ( $\text{CrF}_3$ ) oder Chromnitrat ( $\text{CrNO}_3$ ). Die  $\text{Cr}^{+3}$ -Ionen können auch durch Reduktion einer 6-wertiges Chrom enthaltenden Lösung eingeführt werden, wobei irgendein geeignetes bekanntes Reduktionsmittel eingesetzt wird, das eine im wesentlichen vollständige stöchiometrische Reduktion allen  $\text{Cr}^{+6}$  in  $\text{Cr}^{+3}$  bewirkt.

Die Konzentration der  $\text{Cr}^{+3}$ -Ionen der Behandlungslösung kann im Bereich von etwa 0,05 g/l bis zur Sättigung liegen, wobei Mengen von etwa 0,2 bis 2 g/l bevorzugt werden. Beispielsweise enthält ein im Betrieb befindliches Bad etwa 0,5 bis etwa 1 g/l  $\text{Cr}^{+3}$ -Ionen.

Die Behandlungslösung enthält ferner Eisen-Ionen, vorzugsweise in Mengen von etwa 0,05 bis etwa 0,5 g/l, insbesondere von etwa 0,1 bis etwa 0,2 g/l. Die Eisen-Ionen im Behandlungsbad liegen wegen der Anwesenheit von Oxidationsmittel überwiegend im Ferri-Zustand vor, obwohl sie auch in der Ferro-Form zugesetzt werden können. Wie im Fall der Chrom-Ionen können die Eisen-Ionen dem Bad in Form irgend eines löslichen und verträglichen Eisensalzes, wie Ferro-Ammoniumsulfat, Ferrisulfat, Ferrinitrat oder Eisenhalogenid zugesetzt werden. Ferrisulfat wird bevorzugt, aus wirtschaftlichen Gründen und weil mit diesem Salz gleich-

10.04.80  
3213384

- 48 -

zeitig die gewünschten Sulfat-Ionen in die Lösung eingeführt werden.

Zusätzlich zu den Eisen-Ionen enthält das Bad ferner die Ionen mindestens eines weiteren Metalls aus der Gruppe von Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Lanthan sowie Gemische davon. Die vorstehenden Metallionen oder Gemische von Metallionen werden, wie im Fall der Eisenionen, in Form von badlöslichen und verträglichen Salzen, einschließlich den Sulfaten, Nitraten und Halogeniden eingeführt. Aus wirtschaftlichen Gründen werden die Lanthan-Ionen nicht als reine Lanthan-Verbindung eingesetzt, sondern als ein Gemisch von Salzen seltener Erden der Lanthaniden-Reihe (nachstehend mit "Lanthanidgemisch" bezeichnet), welche Lanthanverbindungen als Hauptbestandteil enthält. Ein im Handel erhältliches Lanthanidgemisch, das für die praktische Durchführung des Verfahrens geeignet ist, ist Lanthanum-Rare Earth Chloride, Produkt Code 5240, von Molycorp, Inc. of White Plains, New York. Dieses Produkt hat die allgemeine Formel La-SECl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O und ist als 55 bis 60%ige Lösung erhältlich. Die Lösung wird hergestellt aus einem Konzentrat seltener Erdoxide (SEO), das mindestens 46 Gew.-% Gesamt-SEO enthält, wovon etwa 60 % Lanthanoxid (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 21,5 % Neodymoxid (Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 10 % Cerioxid (CeO<sub>2</sub>), 7,5 % Praseodymoxid (Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>) und 1 % restliche SEO sind.

- 49 -

Die Anwesenheit der anderen seltenen Erden in der Lösung scheint sich in den niedrigen Konzentrationen, in denen sie vorliegen, nicht schädlich auszuwirken und kann ferner zur Aktivierung der Behandlungslösung zur Bildung des Passivierungsfilms beitragen.

Die Konzentration, in der die weiteren Metall-Ionen vorliegen, um eine geeignete Aktivierung des Behandlungsbades zu bewirken, liegt im Bereich von etwa 0,02 bis etwa 1 g/l, vorzugsweise von etwa 0,1 bis etwa 0,2 g/l.

Das Bad nach der zweiten Ausführungsform der Erfindung kann in üblicher Weise unter Verwendung eines Konzentrats hergestellt werden, das die aktiven Bestandteile, ausgenommen das Oxidationsmittel, in einer Konzentration enthält, so daß nach Verdünnen mit Wasser ein Bad mit den Bestandteilen innerhalb der gewünschten Konzentrationsbereiche resultiert.

In ähnlicher Weise kann die Wiederauffrischung oder Ergänzung des Bades kontinuierlich oder periodisch vorgenommen werden, indem dem Bad ein Konzentrat der aktiven Bestandteile, ausgenommen das Oxidationsmittel, zugesetzt wird. Typischerweise enthält ein Bad-Wiederauffrischungskonzentrat etwa 10 bis etwa 30 g/l Chrom-Ionen, etwa 0,5 bis etwa 10 g/l Eisen-Ionen, etwa 5 bis etwa 50 g/l

10.04.82

3213384

- 50 -

Ionen mindestens eines weiteren Metalls aus der Gruppe von Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Lanthan, Lanthanidge-misch oder Gemischen davon, Halogen-Ionen bis zu etwa 20 g/l und eine geeignete oberflächenaktive Substanz in einer Menge bis zu etwa 5 g/l, wenn ein solches Mittel verwendet wird. Ein solches Wiederauffrischungskonzentrat kann mit etwa 98,5 Vol.-% Wasser verdünnt werden, um ein Bad zu erzeugen, das die aktiven Bestandteile innerhalb der spezifischen Bereiche enthält. Das Oxidationsmittel, wie Wasserstoffperoxid z.B., wird dem Bad separat zugesetzt, vorzugsweise in Form einer im Handel erhältlichen, etwa 35 bis 40 Vol.-%igen Wasserstoffperoxid-Lösung.

Gemäß einer dritten Ausführungsform der Erfindung wird eine Behandlungslösung und ein Verfahren bereitgestellt, womit ein klarer hellgelber Passivierungsfilm auf Oberflächen aus Zink, Zinklegierung, Cadmium, Cadmiumlegierung, Aluminium und Magnesium erzeugt wird, der eine Korrosions-beständigkeit gibt, die nahezu oder gleich ist der, die mit den bekannten, 6-wertiges Chrom enthaltenden Passivie-rungslösungen erhalten wird. Das Verfahren nach dieser Aus-führungsform ist einfach zu kontrollieren und durchzuführen und ist leistungsfähig und wirtschaftlich.

Die Merkmale und Vorteile dieser dritten Ausführungsform der Erfindung werden erreicht durch Bereitstellung einer

- 51 -

wäßrigen sauren Behandlungslösung, die als wesentliche Bestandteile enthält: Chrom-Ionen, die im wesentlichen vollständig in 3-wertigem Zustand vorliegen, in einer Konzentration von etwa 0,05 g/l bis zur Sättigung; Wasserstoff-Ionen, vorzugsweise zur Einstellung des pH-Wertes der Lösung auf etwa 1,2 bis 2,5, was gewöhnlich durch Einführen von Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure geschehen kann; ein Oxidationsmittel, wo von Wasserstoffperoxid selbst bevorzugt wird, vorzugsweise in einer Konzentration von etwa 1 bis etwa 20 g/l, und Cer-Ionen in einer Menge, die die Aktivierung des Bades und die Bildung eines klaren hellgelben Chrom-Passivierungsfilms auf dem behandelten Substrat bewirkt.

Zusätzlich zu den Cer-Ionen kann die Behandlungslösung wahlfrei, aber vorzugsweise Ionen eines weiteren Metalls, ausgewählt aus der Gruppe von Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Lanthan, Lanthanidgemisch und Gemische davon enthalten, um eine weitere Aktivierung des Bades und die Bildung eines Passivierungsfilms zu bewirken. Wie in Verbindung mit den weiter vorn beschriebenen Ausführungsformen der Erfindung schon erwähnt, kann die Lösung wahlfrei auch Halogen-Ionen enthalten, um dem Überzug Härte zu verleihen, und zusätzlich eine kleine Menge eines Netzmittels. Die Cer-Ionen können bei dieser dritten Ausführungsform der Erfindung in gleicher Weise wie in Ver-

10.04.80 3213384

- 52 -

bindung mit der ersten Ausführungsform beschrieben, in die Lösung eingearbeitet werden.

Zusätzlich zu den Cer-Ionen kann das Bad ferner, wahlweise und vorzugsweise, Ionen mindestens eines weiteren Metalls aus der Gruppe von Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Lanthan, Lanthanidgemischen und Gemischen davon enthalten. Derartige Metall-Ionen können in gleicher Weise wie in Verbindung mit der zweiten Ausführungsform beschrieben, in die Behandlungslösung eingearbeitet werden.

Das Bad nach der dritten Ausführungsform der Erfindung kann in üblicher Weise unter Verwendung eines Konzentrats, das die aktiven Bestandteile, ausgenommen die Cer-Ionen und das Oxidationsmittel, enthält, hergestellt werden, das mit Wasser verdünnt werden kann, dem die Cer-Ionen und das Oxidationsmittel separat zugeführt werden, so daß ein Bad, das die Bestandteile in den gewünschten Konzentrationsbereichen enthält, resultiert. In ähnlicher Weise kann die Wiederauffrischung oder Ergänzung des Bades kontinuierlich oder periodisch unter Verwendung eines Konzentrats der aktiven Bestandteile, außer den Cer-Ionen und dem Oxidationsmittel, welche dem Bad einzeln und separat zugegeben werden, erfolgen. Typischerweise enthält ein Konzentrat zur Wiederauffrischung des Bades etwa 10 bis etwa 80 g/l Chrom-Ionen, etwa 0,5 bis etwa 50 g/l

- 53 -

Ionen eines weiteren Metalls aus der Gruppe von Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Lanthan, Lanthanidge-misch oder Gemischen davon; Halogen-Ionen bis zu etwa 20 g/l und, wenn verwendet, eine geeignete oberflächen-aktive Substanz in einer Menge bis zu etwa 5 g/l. Ein solches Konzentrat kann mit etwa 96 Vol.-% Wasser ver-dünnt werden, dem Cer-Ionen und ein Oxidationsmittel zu-gesetzt worden sind, um ein Betriebsbad zu erzeugen, wel-ches die aktiven Bestandteile innerhalb der spezifischen Mengenbereiche enthält. Das Oxidationsmittel, wie Wasser-stoffperoxid z.B., wird dem Bad getrennt, vorzugsweise in Form eines im Handel erhältlichen etwa 35 bis 40 Vol.-%igen Wasserstoffperoxids zugesetzt.

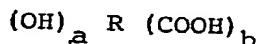
Wie weiter vorn schon gesagt, ist es wegen der geringen Löslichkeit von Cer-Sulfat zweckmäßig, diesen Bestandteil dem Bad in Form einer wäßrigen sauren Lösung zuzufügen. Die Verwendung von Cer-Sulfat in den hohen Konzentrationen, die zur Herstellung eines Konzentrats mit den übrigen akti-ven Bestandteilen, außer dem Peroxid erforderlich sind, führt normalerweise zum Ausfallen der Cerverbindung. Selbst wenn das Cer als Halogenid oder Nitrat eingesetzt wird, veursachen Sulfat-Ionen, die in das Konzentrat durch einen der anderen Bestandteile eingeführt worden sind, zum Nie-derschlag. Demgemäß wird das Cer-Konzentrat vorzugsweise als separate Zusatzkomponente hergestellt; es können

wäßrige Lösungen von Cerchlorid oder Cersulfat einer Cer-Ionenkonzentration von etwa 200 bis etwa 320 g/l, vorzugsweise etwa 60 bis 100 g/l sein. Solche Cer-Ionenkonzentrationen können die weiter oben im Handel erhältlichen Materialien (der Firma Molycorp, Inc.) einschließen.

Nach der vierten Ausführungsform der Erfindung wird eine Behandlungslösung und ein Verfahren bereitgestellt, womit Oberflächen aus Zink, Zinklegierung, Cadmium, Cadmiumlegierung sowie Aluminium und Magnesium verbesserte Korrosionsbeständigkeit verliehen wird sowie ein erwünschter Oberflächenfinish, dessen Aussehen von klarem Glanz zu hellem Blau-Glanz bis zu gelb irisierend reichen kann. Die Lösung erzeugt einen Passivierungsfilm verbesserter Klarheit und Anfangshärte, und das Verfahren ist einfach zu kontrollieren und durchzuführen, leistungsfähig und wirtschaftlich.

Die Merkmale und Vorteile der vierten Ausführungsform der Erfindung werden erreicht durch Bereitstellung einer wäßrigen sauren Behandlungslösung, die als wesentliche Bestandteile enthält: Chrom-Ionen, die weitgehend vollständig in 3-wertigem Zustand vorliegen, in einer Konzentration von etwa 0,05 g/l bis zur Sättigung (und die, wie in Verbindung mit der zweiten und dritten Ausführungsform darge-

legt, eingeführt werden können); Wasserstoff-Ionen zur Bereitstellung eines pH-Wertes im Bereich von etwa 1,2 bis etwa 2,5, die gewöhnlich durch Einarbeitung von Mineralsäuren wie Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure eingeführt werden können; und Oxidationsmittel, von denen Wasserstoffperoxid selbst bevorzugt wird, vorzugsweise in einer Menge von etwa 1 bis etwa 20 g/l; eine badlösliche und verträgliche organische Carbonsäure in einer Menge, die wesentliche Anfangshärte und Klarheit des Passivierungsfilms bewirkt, wobei diese organische Säure unter die allgemeine Formel fällt



in der bedeuten:

a eine ganze Zahl von 0 bis 6;  
b eine ganze Zahl von 1 bis 3;  
R eine C<sub>1-6</sub>-Alkyl, -Alkenyl oder -Arylgruppe, sowie die badlöslichen und verträglichen Salze davon; und mindestens die Ionen eines weiteren Metalls aus der Gruppe von Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Lanthan, Cer und Lanthanid-Gemischen sowie Gemische davon in einer Menge, die Aktivierung des Bades und Bildung eines Chrom-Passivierungsfilms des gewünschten Aussehens auf dem behandelten Substrat und verbesserte Anfangshärte des gelatinösen Chromatfilms bewirkt. Wie weiter vorn in Ver-

10.04.80

3213384

- 56 -

bindung mit anderen Ausführungsformen der Erfindung erwähnt, kann die Lösung ferner wahlfrei Halogen-Ionen enthalten, um dem Überzug zusätzliche Härte zu geben, sowie ein Netzmittel. Während diese vierte Ausführungsform der Erfindung wie die erste auf galvanische dekorative Zinküberzüge anwendbar ist, wird eine weitere Verbesserung des Aussehens solcher Substrate zusätzlich zur Korrosionsbeständigkeit durch den Passivierungsfilm erreicht, welcher klares glänzendes bis zu hellblau glänzendes Aussehen haben kann, welch letzteres einen Chromüberzug vortäuscht, oder alternativ ein klares hellgelbes Aussehen, was dem gleicht, welches bei Verwendung der bekannten 6-wertiges Chrom enthaltenden Lösungen erhalten wird.

Außerdem kann das Bad ferner Ionen mindestens eines weiteren Metalls aus der Gruppe von Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Lanthan, Lanthanidengemische sowie Gemische davon enthalten. Diese Metall-Ionen oder Metallionengemische werden üblicherweise in das Bad in Form von badlöslichen und verträglichen Metallsalzen eingeführt, einschließlich den Sulfaten, Nitraten oder Halogeniden, wie in Verbindung mit der zweiten und dritten Ausführungsform der Erfindung diskutiert, und die Verbindungen, die dort genannt sind, können und werden vorzugsweise auch bei dieser Ausführungsform verwendet.

- 57 -

10.04.60

3213384

- 57 -

Die Konzentration der weiteren Metall-Ionen, ausgenommen die Cer-Ionen, die erforderlich ist, um das Behandlungsbad in geeigneter Weise zu aktivieren und dem Überzug ein klares bis blau glänzendes Aussehen zu verleihen, liegt im Bereich von etwa 0,02 bis etwa 1 g/l, vorzugsweise von etwa 0,1 bis etwa 0,2 g/l. Obwohl solche Metall-Ionen auch in Konzentrationen über 1 g/l wie bis zu 10 g/l verwendet werden können, führen derart hohe Konzentrationen sogar in Abwesenheit von Cer-Ionen zur Erzeugung matter Filme von gelber Farbe statt zu den gewünschten klaren oder hellblauen Filmen. Daher sind so hohe Konzentrationen wegen des Aussehens des erhaltenen Überzugs unzweckmäßig.

Ein weiterer wesentlicher Bestandteil des verbesserten Bades nach der Erfindung ist eine organische Carbonsäure oder ein Salz davon der allgemeinen, weiter vorn angegebenen Formel, in einer Menge eingesetzt, durch die dem abgeschiedenen gelatinösen Film größere Anfangshärte und Klarheit verliehen wird. Die überraschende Verbesserung in der Klarheit des Films ist besonders ausgeprägt in Verbindung mit den hellgelben irrigierenden Filmen, die aus Cer-Ionen-haltigen Lösungen erzeugt werden. Die besondere Konzentration oder der Konzentrationsbereich, in welchem dieses die Klarheit und Härte verbessernde Mittel eingesetzt wird, variiert in Abhängigkeit vom Molekulargewicht der

- 58 -

verwendeten Säure und/oder deren Salz, wobei für Härtemittel mit höherem Molekulargewicht höhere Konzentrationen erforderlich sind. Die bestimmte Konzentration, die zur Erzeugung optimaler Klarheit und Härte erforderlich ist, wird in gewissem Umfang auch durch die Konzentration, in der andere Metallionen im Bad vorliegen, bestimmt, wobei mit steigender Metallionenkonzentration auch höhere Konzentration der Carbonsäure notwendig wird. Im allgemeinen wird die Carbonsäure oder deren Salze in Mengen von etwa 0,05 bis etwa 4,0 g/l, vorzugsweise etwa 0,1 bis 1,0 g/l eingesetzt.

Dieses Additiv kann als organische Säure selbst oder als irgendein badlösliches und verträgliches Salz, einschließlich der Alkalimetallsalze, Ammoniumsalz und Salze der verschiedenen weiteren Metallionen im Bad eingesetzt werden. Aus wirtschaftlichen Gründen wird die organische Säure oder ihr Natrium- oder Kalium-Salz vorzugsweise verwendet.

Von den unter die weiter oben gebrachte allgemeine Formel fallenden Säuren sind als besonders geeignet gefunden worden: Malonsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Gluconsäure, Weinsäure und Zitronensäure, wovon Bernsteinsäure und/oder ihre Salze besonders wirksam sind.

Das Bad nach dieser vierten Ausführungsform der Erfindung kann in geeigneter Weise unter Verwendung eines Konzentrats hergestellt werden, das die aktiven Bestandteile, ausgenommen das Oxidationsmittel und die Cer-Ionen, wenn diese eingesetzt werden, enthält. Das Konzentrat muß geeignet sein, mit Wasser unter Bildung eines Bades, das die Bestandteile in den gewünschten Konzentrationsbereichen enthält, verdünnt werden zu können. In gleicher Weise kann die Wiederauffrischung oder Regenerierung des Bades, kontinuierlich oder periodisch, unter Verwendung eines Konzentrats der aktiven Bestandteile, ausgenommen das Oxidationsmittel und die Cer-Ionen, die, wenn sie verwendet werden, dem Bad separat zugesetzt werden, vorgenommen werden. Typischerweise kann das Wiederauffrischungskonzentrat enthalten: etwa 10 bis etwa 80 g/l Chrom-Ionen; etwa 1,0 bis etwa 80 g/l des Additivs organische Carbonsäure und/oder ein Salz davon; etwa 5 bis etwa 50 g/l Ionen mindestens eines weiteren Metalls aus der Gruppe von Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Lanthan, Lanthanidengemisch oder Gemische davon; Halogen-Ionen bis zu etwa 5 g/l, wenn sie eingesetzt werden sollen. Ein solches Wiederauffrischungskonzentrat kann mit etwa 98 Vol.-% Wasser verdünnt werden, um ein Bad zu erzeugen, das die aktiven Bestandteile innerhalb der bestimmten Bereiche enthält. Das Oxidationsmittel, wie z.B. Wasserstoffperoxid, wird dem Bad gesondert zugesetzt, vorzugsweise in Form von im

10-04-02

3213384

- 60 -

Handel erhältlichen, etwa 35 bis 40 Vol.-%igem Wasserstoffperoxid. Wenn Cer-Ionen verwendet werden, werden sie vorzugsweise in Form einer wäßrigen sauren Cero-chloridlösung oder Ceri-sulfatlösung einer Cer-Ionenkonzentration von etwa 200 bis etwa 320 g/l, vorzugsweise etwa 60 bis 100 g/l eingeführt. Derartige Cerkonzentrate können im Handel erhältliche Produkte sein, wie weiter oben angegeben(z.B. das Konzentrat von der Molycorp, Inc.).

Gemäß der fünften Ausführungsform der Erfindung wird eine Behandlungslösung vorgesehen, die dazu beiträgt, die Probleme, die mit dem Verlust an Oxidationsmittel bei den Bädern nach dem Stand der Technik zusammenhängen, zu reduzieren. Während Verbesserungen in Cer-3-haltigen Passivierungslösungen und Verfahren zur Erzeugung wirtschaftlich annehmbarer Passivierungsfilme erreicht worden sind, ist nach wie vor bei solchen Bädern der verhältnismäßig schnelle Verlust an Oxidationsmittel vom Peroxidtyp, vorzugsweise Wasserstoffperoxid, das ein notwendiger Bestandteil in den Bädern zur Erzeugung akzeptabler Passivierungsfilme ist, ein ständiges Problem. Derartige bekannte Bäder unterliegen einem verhältnismäßig schnellen Anstieg im pH-Wert, was eine sorgfältige Kontrolle und Zugabe von Säure erforderlich macht, um den pH-Wert innerhalb des optimalen Bereiches zu halten. Der fortschreitende Verlust an Peroxid, insbesonder Wasserstoffperoxid, ist z.T. die

- 61 -

10.04.00  
3213384

- 61 -

Folge der Anwesenheit der aktivierenden Metallionen in der Lösung sowie Metallionen, die Verunreinigungen darstellen, wie Zink oder Cadmium, die durch Lösen von Metall des behandelten Substrats eingeführt wurden und dazu neigen, eine Zersetzung des Peroxids zu katalysieren. Der fortschreitende Verlust an Oxidationsmittel vom Peroxidtyp findet nicht nur während des Betriebes des Bades statt, sondern auch während des Stehens über Nacht und den Wochenenden, während der Betrieb abgeschaltet ist. Z.B. verliert ein Bad, das im frischen Zustand 3 Vol.-% eines 35 %igen Wasserstoffperoxids enthält, beim Stehen über Nacht etwa 0,1 Vol.-% pro Stunde, während eine benutzte Lösung, die etwa 2 bis 10 g/l Zink-Ionen als Verunreinigung enthält, einen Verlust an Peroxid von 0,4 Vol.-% Wasserperoxid pro Stunde hat. Daraus ergibt sich, daß eine sorgfältige Überwachung der Badzusammensetzung und häufige Regenerierung des Oxidationsmittels Peroxid erforderlich ist, um die optimale Badleistung aufrechtzuerhalten, was kostspielig und zeitraubend ist.

Durch die fünfte Ausführungsform der Erfindung wird nun eine Behandlungslösung und ein Verfahren bereitgestellt, wodurch Oberflächen aus Zink, Zinklegierung, Cadmium, Cadmiumlegierung sowie Aluminium und Magnesium erhöhte Korrosionsbeständigkeit und eine erwünschte Deckschicht (surface finish), die ein Aussehen im Bereich von klar

- 62 -

glänzend bis hellblau glänzend bis gelb irisierend haben kann, erhalten. Es wird ein Passivierungsfilm verbesserter Korrosionsbeständigkeit, Härte, Haltbarkeit, Klarheit und Anfangshärte erzeugt. Die Behandlungslösung ist gegenüber schnellem Verlust an Peroxid-Oxidationsmittel und gegenüber schnellem pH-Wert-Anstieg stabilisiert, so daß das Verfahren einfach zu kontrollieren und durchzuführen ist, leistungsfähig ist und wirtschaftlich arbeitet.

Die Vorteile dieser fünften Ausführungsform nach der Erfindung werden erreicht durch eine wäßrige saure Behandlungslösung, die als wesentliche Bestandteile enthält: Chromionen, die sich im wesentlichen vollständig in 3-wertigem Zustand befinden, in einer Menge von etwa 0,05 g/l bis zur Sättigung (sie können eingeführt werden, wie in Verbindung mit der zweiten bis vierten Ausführungsform geschildert); Wasserstoff-Ionen, vorzugsweise zur Vorsetzung eines pH-Wertes im Bereich von etwa 1,2 bis etwa 2,5, die zweckmäßigerweise in Form von Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und dergleichen eingeführt werden; ein Oxidationsmittel, von denen Wasserstoffperoxid selbst bevorzugt wird, vorzugsweise in einer Menge von etwa 1 bis etwa 20 g/l; ein Stabilisierungszusatz, nämlich ein Gemisch von 1-Hydroxiethyliden-1, 1-diphosphonsäure und Zitronensäure und die badlöslichen und verträglichen Salze davon in einer Menge, die

10-04-02

3213384

- 63 -

den Verlust an Peroxid-Oxidationsmittel herabsetzt und den pH-Wert des Betriebsbades stabilisiert; und Ionen mindestens eines weiteren Metalls aus der Gruppe von Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Aluminium, Lanthan, Lanthanidengemische und Cer sowie Gemische davon in einer Menge, die eine Aktivierung des Bades und die Bildung eines Chrom-Passivierungsfilms des gewünschten Aussehens auf dem behandelten Substrat bewirkt. Wie schon in Verbindung mit anderen Ausführungsformen erwähnt, kann die Lösung wahlfrei Halogen-Ionen enthalten, um die Härte des Überzugs weiter zu verbessern, und wahlfrei ein Netzmittel. Dem Bad kann auch eine lösliche und verträgliche Silikat-Verbindung eingearbeitet werden, in einer Menge, die eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit und der Härte des Passivierungsfilms bewirkt, z.B. in einer Menge von etwa 0,01 bis etwa 5 g/l, berechnet als  $\text{SiO}_2$ , wie in Verbindung mit der sechsten Ausführungsform noch besprochen werden wird. Dem Bad kann auch noch eine verträgliche lösliche organische Carbonsäure eingearbeitet werden, und zwar in einer Menge, die dem Passivierungsfilm eine weiter erhöhte Anfangshärte verleiht, wie in Verbindung mit der vierten Ausführungsform dargelegt worden ist.

Während diese fünfte Ausführungsform der Erfindung in gleicher Weise wie die erste im Fall von galvanischen

- 64 -

10-04-82. 3213384

- 64 -

dekorativen Zinküberzügen anwendbar ist, wird durch den Passivierungsfilm zusätzlich zu der Korrosionsbeständigkeit eine weitere Verbesserung des Aussehens derartiger Substrate erreicht, wobei sich das Aussehen von klar glänzend bis zu hellblau glänzend, einen Chromüberzug vortäuschend, erstreckt oder alternativ klar hellgelb sein kann, einen mit den bekannten, 6-wertiges Chrom enthaltenden Lösungen erhaltenen Überzug vortäuschend.

Ein weiterer wesentlicher Bestandteil des Behandlungsbades nach diesem fünften Aspekt der Erfindung ist das Stabilisierungsmittel; es ist ein Gemisch von 1-Hydroxyethylen-1,1-diphosphonsäure und Zitronensäure sowie der badlöslichen und verträglichen Salze davon. Die Kombination von Diphosphonsäure und Zitronensäure scheint eine synergistische Wirkung zu haben, nicht nur hinsichtlich der Herabsetzung der Zersetzung und der Verlustrate an Peroxid-Oxidationsmittel, sondern auch hinsichtlich der Stabilisierung des pH-Wertes des Bades. Es verhindert einen schnellen Anstieg des pH-Wertes, der bei den bekannten 3-wertiges Chrom enthaltenden Passivierungsädern eintritt. Die beiden Stabilisierungskomponenten werden typischerweise in der Säureform oder als Akalimetall- oder Ammoniumsalz eingesetzt. Ein im Handel erhältliches Material, das für diesen Zweck geeignet ist, ist Dequest 2010 der Monsanto Chem. Comp. und ist 1-Hydroxi-ethylen-1,

- 65 -

**1-diphosphonat.**

Die Diphosphonsäure oder das Diphosphonat kann dem Bad in einer Menge von etwa 0,05 bis etwa 3 g/l, vorzugsweise etwa 0,1 bis etwa 0,5 g/l eingearbeitet werden. Die Zitronensäure oder das Citrat kann in dem Bad in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 10 g/l, vorzugsweise 0,5 bis etwa 1,5 g/l vorliegen.

Ein wahlfreier, aber bevorzugter Bestandteil des Behandlungsbades ist eine Silicat-Verbindung, die in einer Menge vorliegt, die ausreicht, dem auf dem Substrat gebildeten Passivierungsfilm verbesserten Korrosionsschutz und Härte zu verleihen. Die Silicatverbindungen, die verwendet werden und die Mengen, in denen sie eingesetzt werden, werden genauer später in Verbindung mit der sechsten Ausführungsform der Erfindung besprochen.

Außerdem enthält das Bad ferner Ionen mindestens eines weiteren Metalls, ausgewählt aus der Gruppe von Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Aluminium, Lanthan, Lanthanidengemische und Cer sowie Gemische davon. Diese Metall-Ionen oder Metall-Ionengemische werden zweckmäßigerverweise in Form von badlöslichen und badverträglichen Metallsalzen, wie Sulfaten, Nitraten und Halogeniden, zugeführt, wie in Verbindung mit der zweiten bis vierten

10-04-82

3213384

- 66 -

Ausführungsform der Erfindung diskutiert; die dort genannten Materialien können und werden zweckmäßigerweise auch bei dieser Ausführungsform der Erfindung verwendet.

Die vorstehend aufgeführten Metallionen oder Kombinationen davon, ausgenommen Cer-Ionen, werden verwendet, um einen klaren bis hellblauen Passivierungsfilm zu erzeugen. Wenn ein hellgelber irisierender Passivierungsfilm gewünscht wird, werden Cer-Ionen eingesetzt, vorzugsweise in Verbindung mit Ionen eines oder mehrerer der anderen Metallionen, um einen Passivierungsfilm zu erzeugen, der im Aussehen die hellgelben Passivierungsfilme vortäuscht, die bisher bei Verwendung Cr-6-haltigen Lösungen erhalten worden sind und die die ASTM-Spezifikation im Hinblick auf Farbe, verbunden mit der ausgezeichneten Korrosionsbeständigkeit, erfüllen. Die Cer-Ionen können in der Weise eingeführt werden, wie in Verbindung mit der dritten und vierten Ausführungsform dargelegt.

Die Konzentration der weiteren Metall-Ionen, außer Cer-Ionen, die eine geeignete Aktivierung des Bades zur Erzeugung eines klaren bis blau glänzenden Films bewirkt, sollte, wie in Verbindung mit der vierten Ausführungsform der Erfindung besprochen, gesteuert werden.

Wenn das Bad eine Carbonsäure oder ein Salz davon enthalten

- 67 -

soll, wie in Verbindung mit der vierten Ausführungsform offenbart, sollten die dort gegebenen Lehren befolgt werden. Es hat sich gezeigt, daß die Anwesenheit einer Silicatverbindung, die in Verbindung mit der sechsten Ausführungsform noch besprochen werden wird, zur Verbesserung der Klarheit des Passivierungsfilms beiträgt, so daß die Verwendung einer Carbonsäure gewöhnlich nicht erforderlich ist, wenn eine Silicatverbindung eingesetzt wird.

Das Bad gemäß der fünften Ausführungsform der Erfindung kann auf einfache Weise durch Verwendung eines Konzentrats, das die aktiven Bestandteile mit Ausnahme des Oxidationsmittels und der Cer-Ionen, wenn sie eingesetzt werden, enthält, hergestellt werden, das mit Wasser unter Bildung eines Bades, welches die Bestandteile innerhalb der gewünschten Konzentrationsbereiche enthält, verdünnt werden kann. In gleicher Weise kann die Wiederauffrischung oder Regenerierung des Bades, kontinuierlich oder periodisch, unter Verwendung eines Konzentrats vorgenommen werden, das die aktiven Bestandteile außer dem Oxidationsmittel und den Cer-Ionen enthält, welche dem Bad separat zugegeben werden. Typischerweise enthält ein Bad-Regnerierungskonzentrat etwa 10 bis etwa 80 g/l. Chrom-Ionen; etwa 5 bis etwa 50 g/l Ionen mindestens eines weiteren Metalls aus der Gruppe von Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Aluminium, Lanthan, Lanthanidengemisch

10.04.82

3213384

- 68 -

und Gemische davon; Halogen-Ionen bis zu etwa 50 g/l; etwa 5 bis etwa 30 g/l einer Silicatverbindung, wenn eingesetzt, berechnet als  $\text{SiO}_2$ ; und eine geeignete oberflächenaktive Substanz in einer Menge bis zu etwa 5 g/l, wenn eine solche eingesetzt wird. Ein solches Wiederauffrischungskonzentrat ist mit etwa 98 Vol.-% Wasser verdünnbar, um ein Bad zu erhalten, das die aktiven Bestandteile innerhalb der spezifischen Bereiche enthält. Das Oxidationsmittel, wie Wasserstoffperoxid z.B., wird dem Bad separat zugeführt, vorzugsweise in Form eines im Handel erhältlichen etwa 35 bis 40 Vol.-%igen Wasserstoffperoxids. Wenn Cer-Ionen verwendet werden, werden sie vorzugsweise in Form einer wäßrigen sauren Lösung von Cero-chlorid oder Cero-sulfat einer Cer-Ionenkonzentration von etwa 200 bis etwa 320 g/l bzw. etwa 60 bis etwa 100 g/l eingesetzt. Derartige Cer-Ionenkonzentrate sind im Handel erhältlich (z.B. wie weiter vorn gesagt von der Molycorp, Inc.).

Das vorstehend beschriebene Cr-3-haltige Konzentrat, welches die Metallionen und die Säurekomponenten in Verbindung mit einem anorganischen Silicat enthält, hat die Tendenz, infolge der hohen Konzentrationen und der Azidität während längeren Lagerns Niederschläge zu bilden. Daher werden solche Konzentrate normalerweise kurz nach ihrer Herstellung verdünnt, um ein Bad mit den aktiven Bestand-

- 69 -

teilen in den gewünschten Konzentrationen zu erhalten. Konzentrate wesentlich verbesserter Stabilität und längerer Haltbarkeit können bei Verwendung organischer Silicate, wie weiter unten in Verbindung mit der sechsten Ausführungsform diskutiert, in Kombination mit Cr-3-Ionen und wahlweise Halogen-Ionen und einem Netzmittel erhalten werden. Solche stabilen Konzentrate enthalten zweckmäßigerweise etwa 10 bis etwa 80 g/l Cr-3-Ionen, etwa 5 bis etwa 50 g/l eines organischen quaternären Ammoniumsilicats, berechnet auf SiO<sub>2</sub>, Halogen-Ionen bis etwa 50 g/l und eine oberflächenaktive Substanz in einer Menge bis zu etwa 5 g/l. Das stabile Konzentrat kann in Verbindung mit einem zweiten Konzentrat verwendet werden, das die Ionen des weiteren Metalls in einer Menge von etwa 5 bis etwa 50 g/l, bis zu 80 g/l der organischen Carbonsäure und/oder des Salzes, wenn eingesetzt, enthält. Dieses zweite Konzentrat kann wahlfrei auch einen Teil oder den ganzen Anteil der Halogenide und der Netzmittel enthalten, wenn diese Bestandteile nicht im ersten Konzentrat vorliegen.

Bei der Herstellung eines solchen Chrom/Silicat-Konzentrats wird zuerst das organische Silicat mit Wasser zur gewünschten Konzentration verdünnt, wonach die Cr-3-Verbindung gegebenenfalls zusammen mit dem Halogenid und dem Netzmittel, wenn verwendet, zugegeben wird.

10.04.80  
3213384

- 70 -

Ein besonders geeignetes, im Handel erhältliches organisches Silicat ist Quram 220 der Emery Industries. Es ist ein quaternäres Amin-Silicat.

Das Stabilisierungsmittel Diphosphonsäure und Zitronensäure und/oder Diphosphonat und/oder Citronat können in irgendeines der vorstehend aufgeführten Konzentrate eingearbeitet werden, einschließlich in das Peroxid-Konzentrat in einer Menge, die der im Bad gewünschten Konzentration entspricht. Alternativ kann das Stabilisierungsmittel als separates wässriges Konzentrat, das etwa 30 bis 170 g/l der Diphosphonsäure/Diphosphonat-Komponente im Gemisch mit etwa 160 bis etwa 500 g/l der Zitronensäureverbindung enthält, hergestellt werden und dem Bad separat zugesetzt werden, um die gewünschte Arbeitskonzentration innerhalb der weiter vorn angegebenen Grenzen, typischerweise 4 bis 5 g/l des Stabilisatorkonzentrats zu erhalten. Nach der bevorzugten Durchführungsform der Erfindung wird das stabilisierende Additiv direkt in das Chrom-haltige Konzentrat, das Cer-Ionenkonzentrat, wenn ein gelber Passivierungsfilm erzeugt werden soll, oder in das zweite Konzentrat, das in Verbindung mit dem organischen Silicat-Konzentrat verwendet wird, in Mengen von etwa 3 bis 17 g/l Diphosphonsäure/Diphosphonat und etwa 16 bis etwa 50 g/l Zitronensäure/Citrat eingearbeitet.

- 71 -

Wie in Verbindung mit der ersten bis vierten Ausführungsform besprochen, kann das Behandlungsbad dem Substrat in verschiedener Art und Weise aufgebracht werden. Als Verfahrensbedingungen sind vorzugsweise die anzuwenden, die weiter vorn bei diesen Ausführungsformen erläutert sind. Nach Beendigung der Passivierungsbehandlung wird das Substrat aus der Behandlungslösung entfernt und getrocknet, z.B. mittels warmer Umluft. Gewöhnlich sind passivierte Substrate, besonders Werkstücke, die am Galvani- siergestell hängend behandelt worden sind, durch einen gleichmäßigen Passivierungsfilm auf allen Oberflächen gekennzeichnet, so daß keine weitere Behandlung notwendig ist. Im Fall kleiner Werkstücke, die in der Masse, wie in einer umlaufenden Trommel, behandelt worden sind, können Beschädigungen, wie Kratzer, während der Behandlung auftreten. In solchem Fall ist es zweckmäßig, die Werkstücke mit einer Silicatspülung nachzubehandeln (wie in Verbindung mit der siebten Ausführungsform näher beschrieben wird), um derartige Oberflächen-Unvollkommenheiten abzudichten, wodurch der Korrosionsschutz der in der Trommel behandelten Werkstücke wesentlich verbessert wird.

Wenn eine solche wahlfreie Silicatspülung als Nachpassivierungsbehandlung vorgenommen wird, wird das Substrat vorzugsweise mindestens einmal oder mehrere Male mit Wasser gespült, gewöhnlich bei Raumtemperatur, um rest-

10.04.82

3213384

- 72 -

liche Passivierungslösung von der Oberfläche zu entfernen, wodurch die Substrate mit der Silicat-haltigen Nachspülösung in Kontakt gebracht werden, wie weiter unten noch genauer beschrieben werden wird.

Gemäß der sechsten Ausführungsform der Erfindung wird eine Behandlungslösung bereitgestellt, welche ein schwerwiegendes Problem, nämlich die Beschädigung der Passivierung des passivierten Werkstücks während nachfolgender Bearbeitung, reduziert. Während die Cr-3-enthaltenden Lösungen und die Verfahren zur Erzeugung akzeptabler Passivierungsfilme verbessert worden sind, so daß damit wirtschaftlich akzeptable Passivierungsfilme erzeugt werden können, hat sich gezeigt, daß solche Filme, wenn sie anfänglich gebildet worden sind, in manchen Fällen nicht hart genug sind, um in den nachfolgenden Arbeitsstufen gehandhabt werden zu können, ohne daß Beschädigung des Passivierungsfilms vorkommt. Außerdem ist gefunden worden, daß solche Cr-3-Passivierungslösungen nicht die optimale Korrosionsbeständigkeit, Härte und Haltbarkeit geben und Filme erzeugen, die etwas trüb und nicht klar genug sind. Durch die Behandlungslösung und das Verfahren nach der sechsten Ausführungsform der Erfindung wird Oberflächen aus Zink, Zinklegierung, Cadmium, Cadmiumlegierung sowie Aluminium und Magnesium verbesserte Korrosionsbeständigkeit und eine erwünschte Deckschicht verliehen, deren Aussehen von klar

- 73 -

glänzend bis zu hellblau glänzend und bis zu gelb irisierend gehen kann. Der nach dieser Ausführungsform erzeugte Passivierungsfilm hat verbesserte Korrosionsbeständigkeit, Härte, Haltbarkeit, Klarheit und Anfangshärte. Das Verfahren ist einfach zu kontrollieren und durchzuführen, leistungsfähig und wirtschaftlich.

Diese Vorteile werden gemäß dieser sechsten Ausführungsform erreicht durch eine wässrige saure Behandlungslösung, die als wesentliche Bestandteile enthält: Chromionen, die im wesentlichen vollständig in 3-wertigem Zustand vorliegen, vorzugsweise in einer Konzentration von etwa 0,05 g/l bis zur Sättigung (und die, wie in Verbindung mit der zweiten bis fünften Ausführungsform angegeben, eingeführt werden können); Wasserstoff-Ionen zur Bereitstellung eines pH-Wertes von etwa 1,2 bis etwa 2,5 in der Lösung, die in Form von Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure eingeführt werden können; ein Oxidationsmittel, von denen Wasserstoffperoxid selbst bevorzugt wird, vorzugsweise in einer Menge von etwa 1 bis etwa 20 g/l; eine badlösliche und verträgliche Silicatverbindung in einer Menge, die erhöhte Korrosionsbeständigkeit und Härte des Passivierungsfilms bewirkt (vorzugsweise eine Menge von etwa 0,01 bis etwa 5 g/l, berechnet auf  $\text{SiO}_2$ ); und die Ionen mindestens eines weiteren Metalls aus der Gruppe von Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan,

Aluminium, Lanthan, Lanthanidengemische und Cer sowie Gemische davon in einer Menge, die die Aktivierung des Bades und die Bildung eines Chrom-Passivierungsfilms des gewünschten Aussehens auf dem behandelten Substrat bewirkt. Wie in Verbindung mit den vorstehend besprochenen Ausführungsformen besprochen, kann die Lösung auch Halogen-Ionen enthalten, um dem Überzug zusätzliche Härte zu verleihen und wahlfrei ein Netzmittel. Es kann auch eine badlösliche verträgliche organische Carbonsäure in einer Menge, die die Anfangshärte und die Klarheit des Passivierungsfilms weiter verbessert, eingesetzt werden.

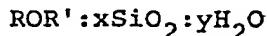
Die Lösung und das Verfahren nach dieser sechsten Ausführungsform der Erfindung kann in gleicher Weise wie die der ersten Ausführungsform bei galvanischen dekorativen Zinküberzügen angewendet werden. Es wird eine weitere Verbesserung des Aussehens der Substrate zusätzlich zur Korrosionsbeständigkeit verliehen. Das Aussehen des Passivierungsfilms geht über den Bereich von klar glänzend zu hellblau glänzend, einen Chromüberzug vortäuschend, oder alternativ klar hellgelb, einen Überzug vortäuschend, wie er mit den bekannten Cr-6-Lösungen erhalten wird.

Ein weiterer wesentlicher Bestandteil ist die Silicatverbindung. Sie liegt in Mengen vor, die verbesserten Korrosionsschutz und Härte des auf dem behandelten Substrat

gebildeten Films bewirkt. Die Silicatverbindung kann irgend-  
eine badlösliche und verträgliche anorganische oder orga-  
nische Siliziumverbindung oder ein Gemisch davon sein.  
Sie liegt vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,01 bis  
etwa 5 g/l, vorzugsweise etwa 0,1 bis 0,5 g/l, berechnet  
auf SiO<sub>2</sub>, vor. Wenn anorganische Silicate verwendet werden,  
sind Konzentrationen über 2 g/l im Bad unzweckmäßig, weil  
die Silicate dazu neigen, mit den im Bad vorliegenden  
Metall-Ionen unter den sauren Bedingungen feinflockige  
Niederschläge zu bilden, die die Instabilität des Bades  
erhöhen. Andererseits geben organische Silicate verbesserte  
Badstabilität und werden zur Herstellung von Konzen-  
traten für die Wiederauffrischung und Regenerierung  
wegen der erhöhten Stabilität und Lagerbeständigkeit be-  
vorzugt.

Geeignete anorganische Silicate, die bei der praktischen Durchführung der Erfindung verwendet werden können, sind z.B. Alkalimetall- und Ammonium-Silicate, von denen Natrium-Silicat ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$ ;  $x=2-4$ ) und Kalium-Silicat ( $\text{K}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2$ ;  $y = 3-5$ ) aus wirtschaftlichen Gründen bevorzugt werden. Organische Silicate, die auch mit zufriedenstellendem Ergebnis eingesetzt werden können, sind z.B. quaternäre Ammoniumsilicate, die Tetramethyl-ammonium-silicat, Phenyltrimethylammoniumsilicat, Disilicat und Trisilicat, und Benzyltrimethylammoniumsilicat und Disili-

cat einschließen. Die Silicate, die für die Zwecke der Erfindung geeignet sind, können durch die nachstehende allgemeine Formel wiedergegeben werden:



in der bedeuten: R ein quaternärer Ammoniumrest, der mit vier organischen Resten aus der Gruppe von Alkyl, Alkenyl, Alkanol, Aryl, Alkaryl oder Gemische davon substituiert ist; R' R oder H, x eine Zahl von 1 bis 3 und y 0 bis 15.

Solche wasserlöslichen Silicate, ihre Herstellung und Kennzeichnung sind in der Literatur vollständig beschrieben, z.B. in dem Artikel von Merrill und Spencer "Some Quaternary Ammonium Silicates", Journal of Physical and Colloid Chemistry, 55, 187 (1951). Ähnliche Silicate, einschließlich ihrer Herstellung sind in der US-PS 3 993 548 offenbart; der Inhalt dieser Veröffentlichungen ist durch die Zitierung hierin eingearbeitet.

Außerdem enthält das Bad ferner Ionen mindestens eines weiteren Metalls aus der Gruppe von Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Aluminium Lanthan, Lanthangemische und Cer sowie Gemische davon. Die vorstehend aufgeführten Metall-Ionen oder Gemische dieser Metall-Ionen werden zweckmäßigerweise in Form badlöslicher und verträglicher

Metallsalze, einschließlich Sulfate, Nitrate und Halogenide, eingeführt, wie in Verbindung mit der zweiten bis fünften Ausführungsform besprochen; derartige Materialien können und werden zweckmäßigerweise auch bei dieser Ausführungsform der Erfindung eingesetzt.

Die Ionen der vorstehend aufgeführten Metalle oder Kombinationen davon, mit Ausnahme von Cer-Ionen, werden verwendet, um einen klaren bis hellblauen Passivierungsfilm zu erzeugen. Wenn ein hellgelber irisierender Passivierungsfilm erwünscht wird, werden Cer-Ionen eingesetzt, vorzugsweise in Verbindung mit einem oder mehreren der anderen Metall-Ionen, um einen Passivierungsfilm zu erhalten, der im Aussehen hellgelben Passivierungsfilmen entspricht, wie sie bisher mit Chrom-6-Ionen-haltigen Passivierungslösungen erhalten worden sind und die die ASTM-Spezifikationen hinsichtlich Farbe und verbunden mit ausgezeichneter Korrosionsbeständigkeit verwirklichen. Die Cer-Ionen können, wie in Verbindung mit der ersten bis fünften Ausführungsform beschrieben, eingearbeitet werden.

Die Konzentration der Ionen des weiteren Metalls, ausgenommen Cer, für geeignete Aktivierung des Behandlungsbades zur Erzeugung eines klaren blau glänzend aussehenden Überzugs sollte, wie bei der vierten und fünften Ausführungsform besprochen, kontrolliert werden.

10-04-02 3213384

- 78 -

Wenn das Bad eine organische Carbonsäure oder ein Salz davon enthält, sollten die in Verbindung mit der vierten und fünften Ausführungsform gegebenen Lehren befolgt werden.

Das Vorliegen der Silicatverbindung im Bad gemäß dem sechsten Aspekt der Erfindung trägt, wie gefunden wurde, überraschenderweise zur Verbesserung der Klarheit des Passivierungsfilmes bei, und infolgedessen ist es nicht notwendig, wenn es auch zweckmäßig sein kann, eine organische Carbonsäure zu verwenden, wenn das Bad ein Silicat enthält.

Das Bad nach der sechsten Ausführungsform der Erfindung kann zweckmässigerweise unter Verwendung eines Konzentrats hergestellt werden, das die aktiven Bestandteile, ausgenommen das Oxidationsmittel und die Cer-Ionen, wenn sie eingesetzt werden, enthält, und das mit Wasser unter Bildung eines Bades, das die Bestandteile innerhalb der gewünschten Konzentrationsbereiche enthält, verdünnt werden kann.

In gleicher Weise kann die Wiederauffrischung oder Regenerierung des Bades, kontinuierlich oder periodisch, unter Verwendung eines Konzentrats vorgenommen werden, das die aktiven Bestandteile außer dem Oxidationsmittel und den

- 79 -

Cer-Ionen enthält, welche dem Bad separat zugegeben werden. Typischerweise enthält ein Wiederauffrischungskonzentrat etwa 10 bis etwa 80 g/l Chrom-Ionen, etwa 5 bis etwa 30 g/l der Silicatverbindung, berechnet als  $\text{SiO}_2$ , etwa 5 bis etwa 50 g/l Ionen mindestens eines weiteren Metalls aus der Gruppe von Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Aluminium, Lanthan, Lanthanidgemisch oder Gemische davon, Halogen-Ionen bis zu etwa 50 g/l und eine geeignete oberflächenaktive Substanz in einer Menge bis zu etwa 5 g/l, wenn sie verwendet wird. Ein solches Wiederauffrischungskonzentrat kann mit etwa 98 Vol.% Wasser unter Bildung eines Bades, das die aktiven Bestandteile in den bestimmten Bereichen enthält, verdünnt werden. Das Oxidationsmittel, wie z.B. Wasserstoffperoxid, wird separat, vorzugsweise in Form eines im Handel erhältlichen etwa 35 bis 40 Vol.%igen Wasserstoffperoxids eingeführt.

Die Cer-Ionen, wenn sie eingearbeitet werden, werden vorzugsweise in Form einer wäßrigen sauren Lösung von Cerochlorid oder Ceri-sulfat einer Cer-Ionenkonzentration von etwa 200 bis 320 g/l bzw. etwa 60 bis etwa 100 g/l eingearbeitet. Derartige Cer-Konzentrate sind im Handel (von Molycorp, Inc.) erhältlich, worauf weiter vorn schon eingegangen ist.

Das vorstehende, Cr-3-Ionen enthaltende Konzentrat, das

10.04.80 3213384

- 80 -

die Silicatverbindung, Metallionen und saure Komponenten enthält, hat die Neigung, während längeren Stehens infolge der hohen Konzentrationen und der Acidität Niederschläge zu bilden. Deshalb werden diese Konzentrate normalerweise kurz nach ihrer Herstellung verdünnt, so daß ein Bad entsteht, das die aktiven Bestandteile in den gewünschten Konzentrationen enthält. Es ist ferner gemäß diesem sechsten Aspekt der Erfindung gefunden worden, daß Konzentrate wesentlich besserer Stabilität und längerer Lagerfähigkeit durch die Verwendung organischer Silicate der vorstehend aufgeführten Typen in Verbindung mit den Cr-3-Ionen und wahlfrei Halogen-Ionen und einem Netzmittel erhalten werden können. Derartige stabile Konzentrate enthalten zweckmäßigerweise etwa 10 bis etwa 80 g/l Cr-3-Ionen, etwa 5 bis etwa 50 g/l eines organischen quaternären Ammoniumsilicats, berechnet auf  $\text{SiO}_2$ , Halogen-Ionen bis zu etwa 50 g/l und eine oberflächenaktive Substanz in einer Menge bis zu etwa 5 g/l. Dieses stabile Konzentrat kann mit einem zweiten Konzentrat verwendet werden, welches die Säurekomponenten, die Ionen eines weiteren Metalls in einer Menge von etwa 5 bis etwa 100 g/l, bis zu 80 g/l der organischen Carbonsäure und/oder einem Salz davon, wenn dieses Additiv verwendet wird, enthält. Das zweite Konzentrat kann wahlfrei einen Teil oder die gesamten Halogenide und Netzmittel enthalten, wenn sie nicht in dem ersten Cr-3-Konzentrat eingesetzt sind.

- 81 -

Bei der Herstellung eines solchen Cr-3-Ionen- und Silicat-enthaltenden Konzentrats wird das Silicat zuerst mit Wasser zur gewünschten Konzentration verdünnt, wonach der Cr-3-Bestandteil zusammen mit dem wahlfreien Halogenid und ggf. dem Netzmittel zugesetzt wird. Ein besonders geeignetes im Handel erhältliches organisches Silicat ist Quram 220 der Emery Industries; es ist ein quaternäres Amminsilicat.

Diese sechste Ausführungsform der Erfindung schließt ferner eine neue Konzentrat - Zusammensetzung für die Regenerierung des Bades nach Verdünnen mit Wasser ein, welches als wesentliche Bestandteile Cr-3-Ionen und ein quaternäres Ammoniumsilicat enthält, welches Verträglichkeit und Lagerstabilität über lange Zeiten aufweist.

Wie schon bei der fünften Ausführungsform besprochen, kann das Behandlungsbad auf verschiedenste Weise auf das Substrat aufgebracht werden und die dort angegebenen Verfahrensbedingungen können und werden zweckmäßigerweise auch bei dieser Ausführungsform angewendet.

Nach Beendigung der Passivierungsbehandlung wird das Substrat aus der Behandlungslösung entfernt und getrocknet, z.B. mittels warmer Umluft. Gewöhnlich sind passivierte Substrate, besonders Werkstücke, die am Galvanisiergestell

hängend behandelt worden sind, durch einen gleichmäßigen Passivierungsfilm auf allen Oberflächen gekennzeichnet, so daß keine weitere Behandlung notwendig wird. Im Fall kleiner Werkstücke, die in der Masse, wie in einer umlaufenden Trommel behandelt worden sind, können Beschädigungen wie Kratzer während der Behandlung auftreten; in solchem Fall ist es zweckmäßig, die Werkstücke mit einer Silicatspülung nachzubehandeln (wie in Verbindung mit der siebten Ausführungsform näher beschrieben wird), um derartige Oberflächen-Unvollkommenheiten abzudichten, wodurch der Korrosionsschutz der in der Trommel behandelten Werkstücke wesentlich verbessert wird.

Wenn eine solche wahlfreie Silicatspülung als Nachpassivierungsbehandlung vorgenommen wird, wird das Substrat vorzugsweise mindestens einmal oder mehrere Male mit Wasser gespült, gewöhnlich bei Raumtemperatur, um restliche Passivierungslösung von der Oberfläche zu entfernen, wonach die Substrate mit der Silicat-haltigen Nachspülösung in Kontakt gebracht werden, wie weiter unten noch genauer beschrieben wird.

Gemäß der siebten Ausführungsform der Erfindung wird ein Behandlungsverfahren bereitgestellt, das auf das gleiche Problem gerichtet ist, wie die sechste Ausführungsform, nämlich die Beschädigung der Passivierung des passivierten

Werkstücks während der nachfolgenden Bearbeitung. Während 3-wertiges Chrom enthaltende Lösungen und Verfahren verbessert worden sind, so daß damit wirtschaftlich akzeptable Passivierungsfilme erzeugt werden können, hat sich gezeigt, daß solche Filme, wenn sie anfänglich gebildet worden sind, in manchen Fällen nicht hart genug sind, um in den nachfolgenden Arbeitsstufen gehandhabt werden zu können, ohne daß Beschädigung des Passivierungsfilms vor kommt. Außerdem ist gefunden worden, daß solche Cr-3-Passivierungslösungen nicht die optimale Korrosionsbeständigkeit, Härte und Haltbarkeit geben und Filme erzeugen, die etwas trüb und nicht klar genug sind.

Durch die Behandlungslösung und das Verfahren nach der siebten Ausführungsform der Erfindung wird Oberflächen aus Zink, Zinklegierung, Cadmium, Cadmiumlegierung sowie Aluminium und Magnesium verbesserte Korrosionsbeständigkeit und eine erwünschte Deckschicht verliehen, die ein Aussehen von klar glänzend bis zu hellblau glänzend und bis zu gelb irisierend haben kann. Der nach dieser Ausführungsform erzeugte Passivierungsfilm hat verbesserte Korrosionsbeständigkeit, Härte, Haltbarkeit, Klarheit und Anfangshärte. Das Verfahren ist einfach zu kontrollieren und durchzuführen, leistungsfähig und wirtschaftlich.

Diese Vorteile werden gemäß dieser siebten Ausführungsform

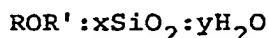
erreicht durch eine wäßrige saure Behandlungslösung, die als wesentliche Bestandteile enthält: Chrom-Ionen, die weitgehend vollständig in 3-wertigem Zustand vorliegen, in einer Konzentration von etwa 0,05 g/l bis zur Sättigung (und die, wie in Verbindung mit der zweiten bis sechsten Ausführungsform dargelegt, eingeführt werden können); Wasserstoff-Ionen, vorzugsweise, um der Lösung einen pH-Wert von etwa 1,2 bis etwa 2,5 zu verleihen, wobei die Wasserstoff-Ionen zweckmäßigerweise in Form von Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure eingeführt werden; ein Oxidationsmittel, von denen Wasserstoffperoxid selbst bevorzugt wird, vorzugsweise in einer Menge von etwa 1 bis etwa 20 g/l; Ionen mindestens eines weiteren Metalls aus der Gruppe von Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Mangan, Aluminium, Lanthan, Lanthanidgemische und Cer sowie Gemische davon. Das Substrat wird mit der wäßrigen sauren Lösung ausreichend lange in Kontakt gebracht, so daß ein Passivierungsfilm darauf gebildet wird. Danach wird das passivierte Substrat mindestens eine Sek. mit einer verdünnten wäßrigen Spülösung in Kontakt gebracht, die eine badlösliche und verträgliche Silicat-Verbindung in einer Menge enthält, die erhöhte Korrosionsbeständigkeit und dem Passivierungs-film Härte verleiht. Abschließend wird das passivierte, mit Silicat gespülte Substrat getrocknet.

Die wäßrige saure Lösung kann, wie in Verbindung mit der ersten bis sechsten Ausführungsform beschrieben, hergestellt und in gleicher Weise verwendet werden.

Nach der Passivierungsbehandlung wird das Substrat vorzugsweise einer oder mehreren Spülbehandlungen mit Wasser von Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur unterworfen, wonach es abschließend mit einer verdünnten wäßrigen Silicatlösung behandelt wird. Die Kontaktzeit des passivierten Substrats mit der Silicat-Lösung kann im Bereich von mindestens 1 Sek. bis etwa 1 Min. oder darüber liegen. Die Silicat-Lösung kann eine Temperatur im Bereich von etwa 10 bis 66°C haben. Nach dem Spülen wird das Silicat getrocknet, z.B. mit warmer umlaufender Luft.

Die wäßrige Silicat-haltige Spüllösung enthält vorzugsweise als wesentlichen Bestandteil eine badlösliche und verträgliche anorganische oder organische Silicatverbindung sowie Gemische davon in Mengen von etwa 1 bis etwa 40 g/l, vorzugsweise von etwa 5 bis etwa 15 g/l (berechnet als  $\text{SiO}_2$ ). Zu den anorganischen Silicaten, die für die praktische Durchführung der Erfindung geeignet sind, gehören Alkalimetall- und Ammonium-Silicate, von denen Natrium-Silicat ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$ ;  $x = 2-4$ ) und Kalium-Silicat ( $\text{K}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2$ ;  $y = 3-5$ ) aus wirtschaftlichen Gründen bevorzugt werden. Organische Silicate, die mit guten Ergebnissen

eingesetzt werden können, schließen quaternäre Ammoniumsilicats ein, wie Tetramethylammoniumsilicat, Phenyltrimethylammoniumsilicat, Disilicat und Trisilicat, und Benzyltrimethylammoniumsilicat und Disilicat. Für die Verwendung in der Erfindung geeignete Silicate haben die nachstehende allgemeine Formel:



in der bedeuten: R einen quaternären Ammoniumrest, der mit vier organischen Resten aus der Gruppe von Alkyl, Alkenyl, Alkanol, Aryl, Alkylaryl oder Gemischen davon substituiert ist, R' R oder H, x 1 bis 3 und y 0 bis 15.

Derartige wasserlösliche organische Silicate und ihre Herstellung und Eigenschaften sind genauer in der Literatur beschrieben, z.B. im Artikel von Merrill and Spencer "Some Quaternary Ammonium Silicates", Journal of Physical and Colloid Chemistry, 55, 187 (1951). Ähnliche Silicate und ihre Synthese sind auch im US-PS 3 993 548 offenbart. Die Veröffentlichungen sind durch das Zitat hierin eingearbeitet.

Wegen der verhältnismäßig hohen Kosten der organischen Silicate werden Spülösungen mit anorganischen Silicaten bevorzugt, von denen Kalium- und Natrium-Silikat, wie

weiter oben beschrieben, bevorzugt werden.

Außer der Silicatverbindung kann die Silicat-Spüllösung wahlfrei auch ein badlösliches und verträgliches Netzmittel zur Verbesserung des Kontakts mit der zu passivierenden Oberfläche enthalten, und zwar gewöhnlich in Mengen von 0,05 bis etwa 5,0 g/l. Die Silicat-Spüllösung kann auch, wenn gewünscht, eine emulgierbare organische Substanz enthalten, wie ein emulgierbares Öl, z.B. in einer Menge von etwa 1 bis etwa 50 g/l, um einen Ölfilm auf den ungalvanisierten inneren Oberflächen von eisenhaltigen Substraten zu bilden und vorübergehend Schutz gegenüber Rosten bei den weiteren Behandlungen der Teile zu geben. Wenn solche Teile Oberflächen haben, die vollständig passiviert sind, wie z.B. Zinkgußteile, ist die Verwendung eines emulgierbaren Öles nicht erforderlich.

Ebenso gibt es Anwendungszwecke, wo ein Öl nicht erwünscht ist, aber vorübergehender Rostschutz an inneren ungalvanisierten Oberflächen doch erforderlich ist. In diesen Fällen wird eine abschließende Spüllösung angewendet, die ein Alkalimetall- oder Ammonium-Nitrit, wie Natrium-Nitrit, z.B. in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 1 g/l enthält. Außerdem wird ein Netzmittel oder eine Kombination von Netzmitteln, vorzugsweise in Verbindung mit dem Natrium-Nitrit, z.B. in Mengen von etwa 0,05 bis etwa 5,0 g/l

eingesetzt. Die Anwesenheit der Silicate in der abschließenden Spülösung ist mit dieser Behandlung vereinbar.

Die Erfindung kann in verschiedener Weise praktisch durchgeführt werden, und die einzelnen spezifischen Ausführungsformen werden nachstehend anhand von Beispielen erläutert.

Beispiele 1.1 und 1.2 beziehen sich auf den ersten Aspekt oder die erste Ausführungsform der Erfindung, wonach eine chromhaltige Passivierung unter Verwendung eines Bades, das frei von Chrom-Ionen ist, erhalten wird.

Die Beispiele 2.1 bis 2.8 beziehen sich auf die zweite Ausführungsform der Erfindung, bei der Eisen und Kobalt als metallischer Aktivator verwendet wird und auch 3-wertiges Chrom eingearbeitet ist, um glänzend bläuliche Passivierungsfilme zu erzeugen.

Die Beispiele 3.1 bis 3.5 beziehen sich auf die dritte Ausführungsform, bei der Cer als metallischer Aktivator verwendet wird und wiederum 3-wertiges Chrom eingearbeitet ist, aber dieses Mal entsteht ein gelber Passivierungsfilm, ähnlich dem, der mit 6-wertigem Chrom enthaltenden Passivierungslösungen erhalten wird.

Die Beispiele 4.1 bis 4.3 beziehen sich auf die vierte Ausführungsform der Erfindung, bei der die Carbonsäure in den Bädern gleichen Typs wie in den Beispielen zur zweiten und dritten Ausführungsform verwendet wird.

Die Beispiele 5.1 bis 5.8 beziehen sich auf die fünfte Ausführungsform der Erfindung, bei welcher ein badlösliches Silicat in dem Passivierungsbad sowie 3-wertiges Chrom in Bädern des gleichen allgemeinen Typs wie in den Beispielen zu den Ausführungsformen 2 bis 4 verwendet wird. Das Silicat erhöht die Anfangshärte des Passivierungsfilm und verbessert die Korrosionsbeständigkeit.

Die Beispiele 6.1 bis 6.5 beziehen sich auf die sechste Ausführungsform der Erfindung, bei welcher ein Gemisch von Zitronensäure und eine besondere Diphosphonsäure zur Inhibierung des Verlustes an Oxidationsmittel und Erhöhung des pH-Wertes während des Betriebs des Bades der Typen, wie in Verbindung mit der zweiten und fünften Ausführungsform verwendet, eingesetzt werden.

Die Beispiele 7.1 bis 7.3 beziehen sich auf die siebte Ausführungsform, bei der eine Nachpassivierung mit einer Silicat-Spülung vorgenommen wird, um eine Härtung des Passivierungsfilm zu erzeugen.

BEISPIEL 1.1

Es wurde ein Chrom-freies Passivierungskonzentrat hergestellt, das enthielt: 12 g/l Ammoniumhydrogenfluorid, 12 g/l Ferro-ammoniumsulfat, 80 g/l Kobaltsulfat und 4,5 Vol.% konzentrierte Schwefelsäure. Dann wurde ein Bad hergestellt aus Wasser, dem 2 Vol.% des Passivierungskonzentrats und außerdem 1,5 Vol.% 38 %iges Wasserstoffperoxid zugesetzt wurden. Das Bad hatte einen Nenn-pH-Wert von etwa 1,5 bis etwa 2,0.

Testplatten, die einen galvanischen Glanzzinküberzug trugen, die nach dem Galvanisieren mit Wasser und danach in einer 5 Vol.%igen verdünnten Salpetersäure gespült worden waren, wurden in das Passivierungsbad bei schwacher Badbewegung 20 Sek. eingetaucht. Danach wurden die Testplatten mit Wasser gespült und an der Luft getrocknet. Nach dem Trocknen wurden die Platten visuell begutachtet, und es wurde festgestellt, daß sie einen gleichmäßigen klaren bläulichen Passivierungsfilm auf der Oberfläche aufwiesen. Das Bad hatte einen Nenn-pH-Wert von etwa 1,5 bis 2,0.

BEISPIEL 1.2

Um einen hellgelben irisierenden Passivierungsfilm auf verzinkten Testplatten zu erzeugen, wurden Cer-Ionen in

das Testbad eingeführt. Das Bad enthielt 2 Vol.% des Chrom-freien Passivierungskonzentrats des Beispiels 1.1, 2 Vol. % eines Cersulfatkonzentrats, nämlich einer 6%igen Cersulfatlösung in verdünnter Schwefelsäure und 1,5 Vol.% eines Wasserstoffperoxid-Konzentrats (38 %ig). Der Nenn-pH-Wert des Bades war etwa 1,5 bis 2,0.

Die Zinktestplatten wurden nach dem Galvanisieren und Spülen mit Wasser und Salpetersäure in die Testlösung unter schwacher Badbewegung 45 Sek. getaucht. Die behandelten Testplatten wurden mit Wasser gespült und an der Luft getrocknet. Bei der visuellen Begutachtung der Oberfläche der Testplatten zeigte sich, daß sie einen gleichmäßigen hellgelben irisierenden Passivierungsfilm aufwiesen.

#### BEISPIEL 2.1

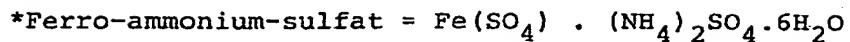
Es wurde ein Bad nächstehender Zusammensetzung hergestellt:

<u>Bestandteil</u>	<u>Konzentration, g/l</u>
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	2,2
$\text{NH}_4\text{HF}_2$	0,18
$\text{H}_2\text{SO}_4$	1,2
$\text{H}_2\text{O}_2$	5,3
$\text{FeNH}_4\text{SO}_4^*$	0,25
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,6

10.04.302

3213384

- 92 -



Stahltestplatten wurden in einem alkalischen Cyanid-freien Zinkbad mit einem Zinküberzug versehen. Danach wurden sie sorgfältig mit Wasser gespült und unter Rühren 20 Sek. in das vorstehend angegebene Bad getaucht. Am Schluß der Behandlung wurden die passivierten Platten mit warmem Wasser gespült und an der Luft getrocknet. Die Prüfung der Platten nach dem Trocknen ergab eine außergewöhnlich glänzende klare bläuliche Färbung ohne Trübung. Außerdem hatte der Überzug das Aussehen eines galvanisch aufgebrachten glänzenden Nickel-Chrom-Überzugs und besaß bei leichtem Reiben mit den Fingern auch ausgezeichneten Widerstand gegenüber Verschmieren.

### BEISPIEL 2.2

Es wurde ein Bad nachstehender Zusammensetzung hergestellt:

<u>Bestandteil</u>	<u>Konzentration, g/l</u>
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	5,6
$\text{NH}_4\text{HF}_2$	0,4
$\text{H}_2\text{SO}_4$	2,7
$\text{H}_2\text{O}_2$	5,3
$\text{FeNH}_4\text{SO}_4$	0,58
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3,75

- 93 -

Das Bad dieses Beispiels 2.2 ist gleich dem des Beispiels 2.1, ausgenommen daß die 3-wertigen Chrom-Ionen, das Ammoniumhydrogenfluorid, die Schwefelsäure, die Eisen- und die Kobalt-Ionen alle in höheren Konzentrationen vorliegen. Verzinkte Testplatten, die mit dem Bad des Beispiels 2.2 behandelt worden waren, waren im wesentlichen gleich denen, die mit dem Bad des Beispiels 2.1 behandelt worden sind.

### BEISPIEL 2.3

Es wurde ein Bad nachstehender Zusammensetzung hergestellt:

<u>Bestandteil</u>	<u>Konzentration, g/l</u>
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	3,0
$\text{NH}_4\text{HF}_2$	0,24
$\text{H}_2\text{SO}_4$	1,54
$\text{H}_2\text{O}_2$	5,3
$\text{FeNH}_4\text{SO}_4$	0,25
$\text{NiNH}_4\text{SO}_4^*$	2,1

\*Nickel-ammonium-sulfat -  $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Verzinkte Testplatten, die mit diesem Bad unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 2.1 behandelt worden waren, zeigten nach dem Trocknen einen Überzug, der sehr glänzend und von klarer bläulicher Färbung war und keine

10.04.62  
3213384

- 94 -

Trübung aufwies. Der Überzug besaß auch guten Widerstand gegenüber Verschmieren nach leichtem Reiben mit dem Finger.

BEISPIEL 2.4

Es wurde ein Bad, wie in Beispiel 2.3 hergestellt, ausgenommen, daß 1,6 g/l Nickelsulfat anstelle von 2,1 g/l Nickelammoniumsulfat eingesetzt wurde. Verzinkte Testplatten, behandelt wie in Beispiel 2.1 unter Verwendung der Behandlungslösung nach Beispiel 2.4 waren im wesentlichen mit denen vergleichbar, die mit dem Bad nach Beispiel 2.3 behandelt worden waren, abgesehen davon, daß der Überzug eine etwas schwächer bläuliche Färbung hatte.

BEISPIELE 2.5A bis 2.5E

Es wurde eine Reihe von Passivierungslösungen zur Behandlung von verzinkten Stahltestplatten hergestellt, um ihre relative Korrosionsbeständigkeit gegenüber einem 5%igen Neutralsalz-Sprühnebel nach der Passivierung zu bewerten. Die Zusammensetzung der Lösungen 5A bis 5D sind in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführt.

- 95 -

10-04-62

o 3213384

- 95 -

Tabelle 1

<u>Bestandteil</u>	<u>Konzentration, g/l</u>			
	<u>2.5A</u>	<u>2.5B</u>	<u>2.5C</u>	<u>2.5D</u>
<chem>Cr2(SO4)3</chem>	3,0	3,0	3,0	3,0
<chem>NH4HF2</chem>	0,24	0,24	0,24	0,24
<chem>H2SO4</chem>	1,54	1,54	1,54	1,54
<chem>H2O2</chem>	5,3	5,3	5,3	5,3
<chem>FeNH4SO4</chem>	-	0,25	0,25	0,25
<chem>CoSO3</chem>	-	-	1,6	-
<chem>NiNH4SO4</chem>	-	-	-	2,1

Lösung 2.5A enthielt nur Cr-3-Ionen; Lösung 2.5B zusätzlich Ferro-ionen; Lösung 2.5C enthielt eine Kombination von Eisen- und Kobalt-Ionen, während Lösung 2.5D eine Kombination von Eisen- und Nickel-Ionen enthielt.

Außer den vorstehenden Lösungen wurde als Kontrolllösung eine übliche bekannte Cr-6-Passivierungslösung (Beispiel 2.5E) hergestellt, die enthielt: 0,63 g/l Natriumdichromat, 0,63 g/l Ammoniumhydrogenfluorid, 0,01 g/l Schwefelsäure, 0,65 g/l Salpetersäure.

Doppelsätze von 7,6 cm x 10, 2 cm großen Stahlplatten wurden gereinigt und darauf Zink aus einem Cyanid-freien Elektrolyten 15 Min. bei einer Stromdichte von 2,2 A/dm<sup>2</sup>

- 96 -

abgeschieden. Danach wurden die Platten sorgfältig gespült. Jeder Satz der verzinkten Testplatten wurde dann 20 Sek. in die jeweilige Behandlungslösung getaucht, wonach sie mit warmem Wasser gespült, an der Luft getrocknet und danach 24 Stunden liegengelassen wurden, bevor sie dem Salzsprühtest gemäß den ASTM-Standards unterworfen wurden. Die Testplatten wurden insgesamt 43 Stunden einem Salz-spray ausgesetzt. Für weitere Vergleichszwecke wurde ein Duplikatsatz der Zinktestplatten ohne Passivierungsbehandlung ebenso dem Neutralsalz-Spraytest unterworfen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2Ergebnisse des Neutralsalz-Spraytests

<u>Beispiel</u>	<u>Platte</u>	<u>weiße Korrosion (%)</u>	<u>Roter Rost (%)</u>
2.5F	unbehan-delt	50	50 %
2.5A	5A	45 - 55	0
2.5B	5B	10 - 15	0
2.5C	5C	weniger als 2	0
2.5D	5D.	" " 10	0
2.5E	5E	45 - 55	0

Aus den vorstehenden Testergebnissen ist zu ersehen, daß die unbehandelte Zinktestplatte ein großer Versager ist; die Testplatte, die mit der Lösung 2.5A behandelt wurde, ist ein Versager; die Testplatte, die mit der Lösung 2.5B behandelt ist, geht noch am Rande durch; die mit den Lösungen 2.5C und 2.5D behandelten Testplatten passieren den Test; und die Testplatte, die mit der Lösung 2.5E behandelt worden ist, ist ein Versager;

#### BEISPIEL 2.6

Es wurde ein Bad nachstehender Zusammensetzung hergestellt:

<u>Bestandteil</u>	<u>Konzentration, g/l</u>
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	3,0
$\text{NH}_4\text{HF}_2$	0,24
$\text{H}_2\text{SO}_4$	1,54
$\text{FeNH}_4\text{SO}_4$	0,24
$\text{H}_2\text{O}_2$	5,3
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,0

Galvanisch verzinkte Testplatten, hergestellt wie in Beispiel 2.5 beschrieben, wurden 30 Sek. in das Bad des Beispiels 2.6 getaucht, mit warmem Wasser gespült, an der Luft getrocknet, 24 Stunden gelagert und dann dem Test mit 5 %igem Neutralsalzspray unterworfen. Zu Vergleichs-

10104-82

3213384

- 98 -

zwecken wurden Zinktestplatten mit den Lösungen 2.5A und 2.5E des Beispiels 2.5 behandelt und im gleichen Salzspraytest bewertet.

Nach 48 Stunden Salzspray ergab die Prüfung der verschiedenen Platten, daß die mit der Lösung des Beispiels 2.6 behandelten bessere Korrosionsbeständigkeit hatten als die Platten, die mit den Lösungen 2.5A und 2.5E behandelt worden sind.

#### BEISPIEL 2.7

Es wurde ein Bad nachstehender Zusammensetzung hergestellt:

<u>Bestandteil</u>	<u>Konzentration, g/l</u>
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	3,0
$\text{NH}_4\text{HF}_2$	0,24
$\text{H}_2\text{SO}_4$	1,54
$\text{FeNH}_4\text{SO}_4$	0,24
$\text{H}_2\text{O}_2$	5,3
$\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,0

Galvanisch verzinkte Testplatten, hergestellt wie in Beispiel 2.5, wurden 30 Sek. in das Bad des Beispiels 2.7 getaucht, mit warmem Wasser gespült, an der Luft getrocknet und 24 Stunden liegengelassen, bevor sie mit

- 99 -

einem 5 %igen Neutralsalz spray getestet wurden. Zu Vergleichszwecken wurden Zinktestplatten mit den Lösungen 2.5A und 2.5E des Beispiels 2.5 behandelt und im gleichen Salzspraytest bewertet.

Nach 48 Stunden Salzspray ergab die Prüfung der Platten, daß die mit der Lösung des Beispiels 2.7 behandelten Platten bessere Korrosionsbeständigkeit hatten als die Testplatten, die mit den Lösungen 2.5A und 2.5E behandelt worden waren.

#### BEISPIEL 2.8

Es wurde ein Bad nachstehender Zusammensetzung hergestellt:

<u>Bestandteil</u>	<u>Konzentration, g/l</u>
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	3,0
$\text{NH}_4\text{HF}_2$	0,24
$\text{H}_2\text{SO}_4$	1,54
$\text{FeNH}_4\text{SO}_4$	0,24
$\text{H}_2\text{O}_2$	5,3
$(\text{NH}_4)_4(\text{NiMoO}_2\text{H}_6)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,0

Galvanisch verzinkte Testplatten, hergestellt wie in Beispiel 2.5 beschrieben, wurden 30 Sek. in das Bad des

Beispiels 2.8 getaucht, mit warmem Wasser gespült, an der Luft getrocknet und 24 Stunden liegengelassen, bevor sie einem Test mit 5 %igem Neutralsalz spray unterworfen wurden. Zu Vergleichszwecken wurden Zinktestplatten mit den Lösungen 2.5A und 2.5E des Beispiels 2.5 behandelt und im gleichen Salzspraytest bewertet.

Nach 48 Stunden Salzspray ergab die Prüfung der Platten, daß die mit der Lösung des Beispiels 2.8 behandelten Platten bessere Korrosionsbeständigkeit hatten als die Platten, die mit den Lösungen 2.5A und 2.5E behandelt worden sind.

Ein relativer Vergleich der Testplatten, hergestellt nach den Beispielen 2.6, 2.7 und 2.8, zeigte, daß die Lösung des Beispiels 2.6, die Eisen-Ionen und Molybdänsäure enthielt, und die Lösung des Beispiels 2.8, die Eisen-Ionen in Verbindung mit Ammonium-6-molybdonickelat enthielt, bessere Korrosionsbeständigkeit besaßen, als die Testplatten, die mit der Lösung des Beispiels 2.6, die Eisen-Ionen in Verbindung mit Mangan-Ionen enthielt, behandelt worden sind. Die Testplatten, die gemäß Beispiel 2.7 und 2.8 behandelt worden sind, besaßen auch bessere Korrosionsbeständigkeit als die Testplatten, die mit der Lösung 2.5B des Beispiels 2.5, die nur Eisen-Ionen enthielt, behandelt

worden sind, wogegen die Testplatten, die mit der Lösung des Beispiels 2.6, welche Eisen- und Mangan-Ionen enthielt, eine Korrosionsbeständigkeit aufwiesen, die etwa mit der der mit der Lösung 2.5B behandelten Platten vergleichbar war.

#### BEISPIEL 3.1

Es wurde ein Konzentrat 3.1A hergestellt, nämlich eine wäßrige saure Lösung, die enthielt: 25 g/l Cr-3-Ionen, eingeführt als Chromsulfat (Korean MF der Allied Chemical Company), 12 g/l Ammoniumchlorid, 12 g/l Ferro-ammoniumsulfat und 4 Vol.% konzentrierte Schwefelsäure.

Ein zweites wäßriges saures Konzentrat 3.1B wurde hergestellt: 60 g/l Cr-4-Ionen, eingeführt als  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und 5 Vol.% konzentrierte Schwefelsäure.

Es wurde ein Bad hergestellt aus Wasser, 2 Vol.% Konzentrat 3.1A, 2 Vol.% Konzentrat 3.1B und 1,5 Vol.% einer 38 %igen Wasserstoffperoxidlösung. Galvanisch verzinkte Testplatten wurden in dieses Bad 40 bis 60 Sek. eingetaucht und hatten danach hellgelbe irisierende Passivierungsfilme auf ihren Oberflächen.

BEISPIEL 3.2

Es wurde ein Konzentrat 3.2A ähnlich dem Konzentrat 1A des Beispiels 1 hergestellt. Es enthielt 25 g/l Cr-3-Ionen, 20 g/l Natriumchlorid, 40 g/l Ferrisulfat und 4 Vol.% konzentrierte Schwefelsäure.

Es wurde ein Bad aus Wasser, 2 Vol. % Konzentrat 3.2A, 2 Vol.% Konzentrat 3.1B des Beispiels 3.1 und 1,5 bis 3 Vol. % einer 38 %igen Wasserstoffperoxidlösung hergestellt. Galvanisch verzinkte Testplatten wurden in dieses Bad getaucht; es wurden ähnliche Ergebnisse erhalten wie in Beispiel 3.1.

BEISPIEL 3.3

Es wurde ein Konzentrat 3.3A hergestellt, das dem Konzentrat 3.1A des Beispiels 3.1 entsprach, ausgenommen daß 6 Vol.% Salpetersäure anstelle von 4 % Schwefelsäure eingesetzt wurden.

Es wurde ein Betriebsbad hergestellt aus Wasser, 2 Vol.% Konzentrat 3.3A, 2 Vol. % Konzentrat 3.1B des Beispiels 3.1 und 1,5 bis 3 Vol. % einer 38 %igen Wasserstoffperoxidlösung. Galvanisch verzinkte Testplatten wurden in das Bad getaucht, und es wurden ähnliche Ergebnisse erhalten

wie bei Beispiel 3.1.

#### BEISPIEL 3.4

Es wurde ein Konzentrat 3.4A hergestellt, das dem Konzentrat 3.2A des Beispiels 3.2 entsprach, ausgenommen, daß 6 Vol.% Salpetersäure anstelle der 4 Vol.% Schwefelsäure eingesetzt wurden.

Es wurde ein Betriebsbad hergestellt aus Wasser, das 2 Vol.% Konzentrat 3.4A, 2 Vol.% Konzentrat 3.1B des Beispiels 3.1 und 1,5 - 3 Vol. % einer 38 %igen Wasserstoffperoxidlösung enthielt. Es wurden galvanisch verzinkte Testplatten in das Bad getaucht und ähnliche Ergebnisse erhalten wie bei Beispiel 3.1.

#### BEISPIELE 3.5A bis 3.5G

Es wurde eine Reihe von wäßrigen Testlösungen hergestellt, von denen jede 1 g/l Cr-3-Ionen, 1 g/l Salpetersäure, 1 g/l Schwefelsäure und 7 g/l Wasserstoffperoxid enthielt und einen Nenn-pH-Wert von etwa 1,5 hatte. Zu jeder Testlösung wurden kontrollierte Mengen Ionen eines weiteren Metalls gegeben, um die Wirkung dieser Zusätze auf die Farbe, Härte, Widerstandsfähigkeit gegenüber Salzspray an-

10.04.62

3213384

- 104 -

Passivierungsfilmen zu bestimmen, die durch Eintauchen von galvanisch verzinkten Testplatten in das Betriebsbad von etwa 21°C etwa 30 Sek. lang bei schwacher Badbewegung erhalten worden sind.

Die Cer-Ionen wurden als eine etwa 300 g/l Cer-Ionenhaltige Lösung eingearbeitet; die Mangan-Ionen als  $MnSO_4 \cdot H_2O$ ; die Ferri-Ionen als  $Fe_2(SO_4)_3$ , in verdünnter Schwefelsäure gelöst; die Molybdän-Ionen als Natrium-Molybdat-Trockensalz; die Lanthan-Ionen als eine  $LaCl_3$ -Lösung, welche etwa 85 g/l Lanthan-Ionen enthielt; und die Kobalt-Ionen als Kobaltsulfat. Die Testlösungen wurden als Beispiele 3.5A bis 3.5G bezeichnet, die Konzentration der zugesetzten Metall-Ionen ist in Tabelle 3 aufgeführt.

#### TABELLE 3

##### Metall-Ionen-Konzentration g/l

	Beispiele 3.5A	3.5B	3.5C	3.5D	3.5E	3.5F	3.5G
--	----------------	------	------	------	------	------	------

##### Metall-Ion

$Cr^{+3}$	1	1	1	1	1	1	1
$Ce^{+3}$	2	2,	2	2	2	2	2
$Mn^{+2}$	-	0,9	-	-	-	-	-
$Fe^{+3}$	-	-	0,22	-	-	0,08	0,08
$Mo^{+6}$	-	-	-	1,0	-	-	-
$La^{+3}$	-	-	-	-	1,0	-	-
$Co^{+2}$	-	-	-	-	-	-	0,13

- 105 -

Jede Testplatte wurde nach Eintauchen in das jeweilige Bad mit Wasser gespült, an der Luft getrocknet und visuell hinsichtlich Farbe und Klarheit bewertet. Alle in den Lösungen 3.5A bis 3.5G behandelten Testplatten waren von weitgehend gleichmäßiger hellgelber Farbe, variierten aber in der Klarheit von einem klaren gelben Film zu Filmen, die leicht trüb oder trüb waren, wie aus Tabelle 4 zu ersehen. Jede Testplatte wurde nach dem Trocknen an der Luft sofort auf Härte des Passivierungsfilms mittels leichtem Reiben mit dem Finger getestet. Die Härtetestergebnisse der Passivierungsfilme auf den Testplatten, die in den Lösungen 3.5A bis 3.5G erhalten worden sind, sind in Tabelle 3 vergleichend gegenübergestellt. Es ist zu bemerken, daß nach 24 Stunden langem Liegen der Testplatten der Passivierungsfilm darauf hart und abriebfest war. Der Vorteil eines Passivierungsfilms, der unmittelbar nach dem Lufttrocknen hart ist, besteht darin, daß die Platte sofort weiterbearbeitet werden kann, ohne daß der abgeschiedene Film beschädigt wird. Der Oberflächenbereich jeder der Testplatten, die mit den Testlösungen 3.5A bis 3.5G behandelt worden sind, wurde auch einem Neutralsalz-spray 72 Stunden lang ausgesetzt. In der Tabelle 4 ist dabei gebildeter weißer Korrosionsüberzug in Prozenten angegeben.

10.04.82

3213384

- 106 -

Tabelle 4  
Test-Ergebnisse

<u>Beispiel</u>	<u>Klarheit</u>	<u>Härte</u>	<u>Neutral-Salz-Spray</u>	
			<u>72 Std.</u>	<u>- % weiße Korrosion</u>
3.5A	leicht trüb	weich	50	
3.5B	" "	"	100	
3.5C	" "	hart	10	
3.5D	trüb	"	0	
3.5E	leicht trüb	weich	100	
3.5F	klar	"	2	
3.5G	klar	hart	0	

Aus der in Tabelle 4 wiedergegebenen Bewertung von Klarheit und Härte ist zu ersehen, daß das Beispiel 3.5G den Test sicher bestanden hat, die Beispiele 3.5C und 3.5F annehmbar sind und die Beispiele 3.5A, 3.5B und 3.5E hinsichtlich allgemeinem Aussehen weniger akzeptabel sind. Vom Standpunkt der Korrosionsbeständigkeit aus gesehen, haben die Beispiele 3.5D, 3.5F und 3.5G den Test sicher, das Beispiel 3.5C den Test gerade noch bestanden, während die Beispiele 3.5A, 3.5B und 3.5E als nicht akzeptabel angesehen werden; es wurde der Korrosionstest nach den ASTM-Standardspezifikationen durchgeführt und die Bewertung nach einer 72 Stunden langen Behandlung mit Neutralsalzspray vorgenommen. Es ist jedoch zu bemerken,

- 107 -

daß jede der Testplatten eine bessere Korrosionsbeständigkeit als eine unbehandelte verzinkte Testplatte hat und daß die Passivierungsfilme, die nach dem 72-stündigen Neutralsalz-Spraytest versagten, nichtsdestoweniger für weniger harte Witterungseinflüsse annehmbar sind. Die Korrosionsbeständigkeit, die das Beispiel 3.5G zeigt, ist im wesentlichen mit der vergleichbar, die Passivierungsfilme haben, die aus den bekannten Cr-6-haltigen Bädern erhalten worden sind. Es ist ohne weiteres einzusehen, daß Abwandlungen in Kombinationen und Konzentrationen der in den Testlösungen vorliegenden Metall-Ionen vorgenommen werden können, um Klarheit, Härte und Korrosionsbeständigkeit der Testplatten über die in Tabelle 4 hinaus gezeigten Ergebnisse zu verbessern und zu optimieren. Der über 72 Stunden gehende Neutralsalz-Spraytest ist verhältnismäßig hart und wird im allgemeinen für Teile angewendet, die dem Wetter ausgesetzt sind, z.B. für Kraftfahrzeugteile. Der 72-stündige Neutralsalz-Spraytest wird normalerweise bei gelben aus Cr-6-Bädern erhaltenen Passivierungsfilmen angewendet, obwohl bei einigen Spezifikationen nur 48 Stunden gefordert werden, während bei anderen 96 Stunden verlangt werden. Der 72-stündige Test wurde als mittelschwer ausgewählt.

- 108 -

BEISPIELE 4.1A bis 4.1G

Es wurde die folgende Reihe von Cr-3-Ionen enthaltenden Konzentraten hergestellt, die geeignet waren, mit Wasser verdünnt zu werden, um nach Zugabe von Oxidationsmittel und Cer- oder Lanthan-Ionen zur Badregenerierung benutzt werden zu können.

Konzentrat 4.1A

<u>Bestandteil</u>	<u>Konzentration, g/l</u>
Cr <sup>+3</sup>	24
CoSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	25
Ferro-ammonium-sulfat	12
Natriumfluorborat	15
Bernsteinsäure	25
Salpetersäure (100 %)	60

Konzentrat 4.1B

<u>Bestandteil</u>	<u>Konzentration, g/l</u>
Cr <sup>+3</sup>	24
NaCl	20
Ferro-ammoniumsulfat	25
Natriumsuccinat	55
Salpetersäure (100 %)	60

10.04.62

3213384

- 109 -

Konzentrat 4.1C

<u>Bestandteil</u>	<u>Konzentration, g/l</u>
Cr <sup>+3</sup>	24
Ferri-ammoniumsulfat	50
Natriumsuccinat	55
NaCl	20
Salpetersäure (100 %)	60

Konzentrat 4.1D

<u>Bestandteil</u>	<u>Konzentration, g/l</u>
Cr <sup>+3</sup>	24
Ferri-ammoniumsulfat	50
Bernsteinsäure	25
NaCl	20
Salpetersäure (100 %)	60

Konzentrat 4.1E

<u>Bestandteil</u>	<u>Konzentration, g/l</u>
Cr <sup>3</sup>	24
Ferri-ammoniumsulfat	50
NaCl	20
Malonsäure	25
Salpetersäure (100 %)	60

- 110 -

3213384

- 110 -

Konzentrat 4.1F

<u>Bestandteil</u>	<u>Konzentration, g/l</u>
$\text{Cr}^{+3}$	24
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	30
NaCl	20
Gluconsäure	20
Salpetersäure (100 %)	60

Konzentrat 4.1G

<u>Bestandteil</u>	<u>Konzentration, g/l</u>
$\text{Cr}^{+3}$	24
Ferri-ammoniumsulfat	50
NaCl	20
Maleinsäure	25
Salpetersäure (100 %)	60

BEISPIELE 4.2A bis 4.2G

Es wurde ein Cer-Ionenkonzentrat, das etwa 80 g/l Cer-Ionen in Form von Ceri-sulfat in verdünnter Schwefelsäure enthielt, hergestellt. Es wurde auch ein Oxidationsmittelkonzentrat hergestellt, das etwa 35 % Wasserstoffperoxid enthielt. Ferner wurde eine Reihe von Bädern zur Bildung eines gelben Passivierungsfilm auf einem Substrat hergestellt; jedes Bad enthielt 2 Vol.% des Cer-Ionenkonzentrats,

- 111 -

2 Vol.% des Oxidationsmittel-Konzentrats und 2 Vol.% von einem der Chrom-Konzentrate 4.1A bis 4.1G der Beispiele 4.1A bis 4.1G.

Stahlplatten wurden in einem Cyanid-freien alkalischen Zinkbad mit einem Zinküberzug versehen, danach gründlich mit Wasser gespült und dann in jedes der Testbäder etwa 30 Sek. bei leichter Badbewegung getaucht. Die Bäder hatten eine Temperatur von 21°C und einen pH-Wert im Bereich von etwa 1,5 bis etwa 2,0. Nach Beendigung der Passivierungsbehandlung wurden die passivierten Platten mit warmem Wasser gespült und an der Luft getrocknet. Die Prüfung des Überzugs jeder der Testplatten, die in jeweils ein Testbad getaucht worden waren, ergab, daß sich ein klarer harter gelber Passivierungsfilm gebildet hatte.

#### BEISPIELE 4.3A bis 4.3G

Es wurde ein Lanthan-Ionen-Konzentrat hergestellt, das etwa 60 g/l Lanthan-Ionen in Form einer Lanthan-Chloridlösung enthielt. Es wurde auch ein Oxidationsmittel-Konzentrat hergestellt, das etwa 30 % Wasserstoffperoxid enthielt. Es wurde eine Reihe von Betriebsbädern bereitet, die geeignet waren, einen blau glänzenden Passivierungs-film auf einem Substrat zu bilden. Jedes der Bäder ent-

10.04.62

a. 3213384

- 112 -

hielt 2 Vol.% des Lanthan-Ionenkonzentrats, 2 Vol. % des Oxidationsmittelkonzentrats und 2 Vol.% von einem der Chrom-Konzentrate 4.1A bis 4.1G des Beispiels 4.1.

Verzinkte Testplatten wurden, wie in Beispiel 2 beschrieben, mit den Bädern behandelt, danach mit warmem Wasser gespült und an der Luft getrocknet. Die Begutachtung des Überzugs jeder der Testplatten nach dem Trocknen ergab, daß sich ein glänzender klarer harter bläulich gefärbter Passivierungsfilm gebildet hatte.

Die gelben passivierten Platten der Beispiele 4.2A, 4.2B und 4.2C, die mit Bädern aus den Konzentraten 4.1A, 4.1B und 4.1C behandelt worden waren, wurden mindestens 24 Stunden liegengelassen und dann dem Neutralsalz-Spray-Korrosionstest nach ASTM B-117 unterworfen. Die folgende Tabelle 5 gibt die Ergebnisse wieder:

Tabelle 5

<u>Beispiel Chrom-Konzentrat</u>	<u>Neutralsalz-Spray-Test-Dauer</u>		
		<u>72 Std.</u>	<u>96 Std.</u>
4.2A      4.1A	klar mit einigen dunklen Flecken	klar mit einigen dunklen Flecken	
4.2B      4.1B	"	"	
4.2C      4.1C	"	einige dunkle Flecken - 1% weiße Flecken	

- 113 -

Die vorstehenden Ergebnisse zeigen, daß die Platten, die mit Bädern aus den Konzentraten, A, B und C behandelt worden sind, den 96-stündigen Neutralsalz-Spraytest bestanden hatten. Ähnliche Ergebnisse wurden mit Platten erhalten, die unter Verwendung der anderen Konzentrate passiviert worden sind.

#### BEISPIEL 5.1

Ein Bad zur Abscheidung eines gelben Passivierungsfilms auf einem aufnahmefähigen Substrat wurde hergestellt, indem ein Cr-3-Ionen-haltiges Konzentrat, bezeichnet mit "Konzentrat 5.1A" nachstehender Zusammensetzung bereitet wurde:

#### Konzentrat 5.1A

<u>Bestandteil</u>	<u>Konzentration g/l</u>
Cr <sup>+3</sup>	50
Ferri-ammoniumsulfat	30
Natriumchlorid	20
Salpetersäure (100 %)	60
Bernsteinsäure	20

Die Cr-3-Ionen wurden in Form von Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> eingeführt.

Ein Cer-Ionenkonzentrat, bezeichnet mit "Konzentrat 5.1B", wurde hergestellt, das etwa 80 g/l Ceri-ionen in Form von Ceri-sulfat in einer verdünnten (etwa 15 %igen) Schwefelsäurelösung enthielt. Es wurde auch ein Oxidationsmittelkonzentrat, das etwa 35 % Wasserstoffperoxid enthielt, hergestellt, sowie ein Natriumsilicatkonzentrat, das 300 g/l Natriumsilicat, berechnet als  $\text{SiO}_2$ , enthielt.

Ein gelbes Passivierungsbad wurde aus Wasser, das 2 Vol.% des Konzentrats 5.1A, 2 Vol.% des Cer-Ionenkonzentrats 5.1B, 2 Vol.% des Oxidationsmittelkonzentrats und 0,4 Vol.% des Natriumsilicat-Konzentrats enthielt, hergestellt.

Stahlplatten wurden in einem Cyanid-freien alkalischen galvanischen Bad mit einem Zinküberzug versehen, danach sorgfältig mit Wasser gespült und in das Passivierungsbad einer Temperatur von 21°C und eines pH-Wertes im Bereich von etwa 1,5 bis etwa 2,0 bei Badbewegung für etwa 30 Sek. eingetaucht. Die Testplatten wurden danach aus dem Bad entfernt und in umlaufender Warmluft getrocknet.

Nach dem Trocknen wurden die Testplatten visuell begutachtet. Es zeigte sich, daß sie einen sehr harten klaren gelben Passivierungsfilm hatten. Nach 24 Stunden langem

Lagern wurden die Platten einem Neutralsalz-Spray-Korrosions-Test nach ASTM B-117 unterworfen. Die erfundungsgemäß behandelten Platten zeigten ausgezeichnete Salzspraybeständigkeit nach mehr als 96 Stunden.

#### BEISPIEL 5.2

Ein Betriebsbad, das zur Abscheidung eines gelben Passivierungsfilms auf einem aufnahmefähigen Substrat geeignet war, wurde durch Bereiten eines Cr-3-Ionen enthaltenden Konzentrats, bezeichnet mit "Konzentrat 5.2A", nachstehender Zusammensetzung hergestellt:

#### Konzentrat 5.2A

<u>Bestandteil</u>	<u>Konzentration g/l</u>
Cr <sup>+3</sup>	50
Ferri-ammoniumsulfat	40
Natriumchlorid	20
Salpetersäure (100 %)	60
Natriumsilicat (berechnet als SiO <sub>2</sub> )	10

Es wurde ein gelbes Passivierungsbad aus Wasser, das 2 Vol.% des Konzentrats 5.2A, 2 Vol.% des Cer-Ionen-Konzentrats 5.1B des Beispiels 5.1 und 2 Vol.% des Oxi-

10.04.82

3213384

- 116 -

dationsmittel-Konzentrats des Beispiels 5.1 enthielt, hergestellt.

Testplatten, hergestellt wie in Beispiel 5.1 beschrieben, wurden in das Bad, das eine Temperatur von etwa 21°C und einen pH-Wert im Bereich von etwa 1,5 bis etwa 2,0 hatte, für etwa 30 Sek. eingetaucht. Die behandelten Platten wurden in umlaufender Warmluft getrocknet. Die getrockneten Platten zeigten einen sehr harten klaren gelben Passivierungsfilm. Nach Lagern (aging) wurden die Testplatten dem im Beispiel 5.1 beschriebenen Neutralsalz-Spray-Korrosions-test unterworfen. Sie zeigten nach mehr als 96 Stunden noch ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber dem Salzspray.

### BEISPIEL 5.3

Ein Bad, das zur Abscheidung eines gelben Passivierungs-films auf einem aufnahmefähigen Substrat geeignet war, wurde mit einem Cr-3-Ionen-haltigen Konzentrat, bezeich-net mit "Konzentrat 5.3A", hergestellt. Das Konzentrat hatte folgende Zusammensetzung:

#### Konzentrat 5.3A

<u>Bestandteil</u>	<u>Konzentration g/l</u>
Cr <sup>+3</sup>	50
Ferri-ammoniumsulfat	40
Salpetersäure (100 %)	60
Natriumchlorid	20

- 117 -

Es wurde ein Bad hergestellt aus Wasser, das enthielt:  
2 Vol.% des Konzentrats 5.3A, 2 Vol.% des Cer-Ionen-ent-haltenden Konzentrats 5.1B des Beispiels 5.1, 2 Vol.% des Oxidationsmittel-Konzentrats des Beispiels 5.1 und 0,5 Vol.% des Natriumsilicat-Konzentrats des Beispiels 5.1.

Verzinkte Testplatten, die in dem Bad nach dem in Beispiel 5.1 beschriebenen Verfahren behandelt und getrocknet worden waren, zeigten einen guten klaren gelben Passivierungsfilm.

Die Testplatten zeigten auch guten Salzspray-Widerstand, was ein Beweis für ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit ist.

#### BEISPIEL 5.4

Es wurde ein Bad hergestellt, das für die Abscheidung eines gelben Passivierungsfilms auf einem aufnahmefähigen Substrat geeignet ist. Dazu wurde ein Cr-3-haltiges Konzentrat, dem ein quaternäres Amin-silicat eingearbeitet war, hergestellt. Es wurde mit "Konzentrat 5.4A" bezeichnet und hatte folgende Zusammensetzung:

3213384

- 118 -

Konzentrat 5.4A

<u>Bestandteil</u>	<u>Konzentration g/l</u>
Cr <sup>+3</sup>	30
Quaternäres Amin-silicat*	15
Natriumchlorid	15

\* Quram 220, berechnet als SiO<sub>2</sub>

Das Cr-3-haltige Konzentrat 5.4A wurde einer langen Lagerung ausgesetzt. Es wurde festgestellt, daß es ausgezeichnete Stabilität über lange Lagerzeiten hatte.

Außerdem wurde ein zweites Konzentrat, bezeichnet mit "Konzentrat 5.4B", hergestellt, welches nachstehende Zusammensetzung hatte:

Konzentrat 5.4B

<u>Bestandteil</u>	<u>Konzentration g/l</u>
Salpetersäure (100 %)	60
Schwefelsäure (100 %)	30
Ferri-sulfat	25
Cerchlorid	120

Es wurde ein Betriebsbad hergestellt aus Wasser, das enthielt: 2 Vol.% des Konzentrats 5.4A, 2 Vol.% des Konzentrats 5.4B und 2 Vol.% des Oxidationsmittel-Konzentrats,

- 119 -

10.09.82

3213384

- 119 -

wie in Beispiel 5.1 beschrieben.

Verzinkte Testplatten wurden mit dem Bad nach dem Verfahren und unter den Bedingungen, wie in Beispiel 5.1 beschrieben, in Kontakt gebracht, wonach die Platten mit umlaufender Warmluft getrocknet wurden. Es zeigte sich, daß die Platten einen ausgezeichnet harten und klaren gelben Passivierungsfilm hatten. Sie besaßen ausgezeichneten Salzspray-Widerstand; nachdem sie 96 Stunden dem Neutralsalz-Spray-Test ausgesetzt waren, wurde keine weiße Korrosion festgestellt.

#### BEISPIEL 5.5

Es wurde eine zweite Reihe von verzinkten Testplatten mit dem Bad des Beispiels 5.4 unter den gleichen Bedingungen behandelt, danach mit Wasser gespült und 30 Sek. in einer wäßrigen, 10 g/l Natriumsilicat, berechnet als  $\text{SiO}_2$ , enthaltenden Lösung von Raumtemperatur nachgespült, aus dem Nachspülbad herausgenommen und in warmer Luft getrocknet.

Bei der Prüfung der Testplatten wurde festgestellt, daß sie einen sehr harten klaren gelben Passivierungsfilm hatten. Nach dem Lagern wurden die Testplatten einem Neutralsalz-Spray-Korrosions-Test unterworfen; es zeigte sich, daß sie

- 120 -

- 120 -

nach einer Testdauer von 96 bis 140 Stunden noch ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber dem Salzspray hatten.

Diese Tests zeigten auch, daß bei Anwendung einer Silicat-Nachspülbehandlung die Anwesenheit von etwas Nitrat-Ionen im Passivierungsbad zweckmäßig ist, um zu vermeiden, daß sich in manchen Fällen eine gewisse Trübung in den Passivierungsfilmen als Folge der Nachspülbehandlung zeigt.

#### BEISPIEL 5.6

Zur Herstellung eines Bades für die Abscheidung eines blau-glänzenden Passivierungsfilms auf einem aufnahmefähigen Substrat wurde ein Konzentrat, bezeichnet mit "Konzentrat 5.6A" folgender Zusammensetzung hergestellt:

#### Konzentrat 5.6A

<u>Bestandteil</u>	<u>Konzentration g/l</u>
Salpetersäure (100 %)	30
Schwefelsäure (100 %)	20
Bernsteinsäure	20
La-SE-Cl <sub>3</sub>	80

Es wurde ein Passivierungsbad hergestellt aus Wasser, das enthielt: 3 Vol.% des Konzentrats 5.4A des Beispiels 5.4, 3 Vol. % des Konzentrats 5.6A und 3 Vol.% des Oxidationsmittel-Konzentrats des Beispiels 5.1.

- 121 -

10-04-62

3213384

- 121 -

Verzinkte Testplatten wurden mit dem Bad nach dem Verfahren, wie in Beispiel 5.1 beschrieben, behandelt. Nach dem Trocknen wurde festgestellt, daß die Platten einen ausgezeichneten blau glänzenden Passivierungsfilm hatten. Die Testplatten besaßen auch ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit. Nachdem sie dem Neutralsalz-Spray-Korrosionstest 48 bis 72 Stunden ausgesetzt worden waren, fehlte jegliche weiße Korrosion.

#### BEISPIELE 5.7.1 und 5.7.2

Es wurde ein Cr-3-haltiges Konzentrat, bezeichnet mit "Konzentrat 5.7A", nachstehender Zusammensetzung hergestellt:

#### Konzentrat 5.7A

<u>Bestandteil</u>	<u>Konzentration g/l</u>
Cr <sup>+3</sup>	30
Natriumchlorid	10
Natriumsilicat (berechnet als SiO <sub>2</sub> )	10

Es wurde ein Bad (Beispiel 5.7.1.) zur Abscheidung eines gelben Passivierungsfilms auf einem aufnahmefähigen Substrat bereitet unter Verwendung von 2 Vol.% des Konzentrats 5.7A, 2 Vol.% des Konzentrats 5.4B des Beispiels 5.4 und 2 Vol.% des Oxidationsmittel-Konzentrats des Beispiels 5.1. Andererseits wurde ein Bad (Beispiel

- 122 -

10.04.80

3213384

- 122 -

5.7.2) zur Abscheidung eines blau-glänzenden Passivierungsfilms hergestellt unter Verwendung von 2 Vol.% des Konzentrats 5.7A, 2 Vol.% des Konzentrats 5.6A des Beispiels 5.6 und 2 Vol.% des Oxidationsmittel-Konzentrats des Beispiels 5.1.

Testplatten, die, wie in Beispiel 5.1 beschrieben, behandelt worden waren, zeigten ausgezeichnete Passivierungsfilme und besaßen ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit.

#### BEISPIEL 5.8

Für ein Bad zur Abscheidung eines blau glänzenden Passivierungsfilms auf einem aufnahmfähigen Substrat wurde ein Cr-3-haltiges Konzentrat, bezeichnet mit "Konzentrat 5.8A" folgender Zusammensetzung hergestellt:

#### Konzentrat 5.8A

<u>Bestandteil</u>	<u>Konzentration g/l</u>
Cr <sup>+3</sup>	30
Natriumchlorid	13
Natriumgluconat	10
Quaternäres Amin-silicat*	15

\*Quram 220, berechnet als SiO<sub>2</sub>

- 123 -

Außerdem wurde ein zweites Konzentrat, bezeichnet mit "Konzentrat 5.8B", nachstehender Zusammensetzung hergestellt:

Konzentrat 5.8B

<u>Bestandteil</u>	<u>Konzentration g/l</u>
Salpetersäure (100 %)	60
Schwefelsäure (100 %)	30
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	30

Es wurde ein Betriebsbad hergestellt aus Wasser, das 3 Vol.% des Konzentrats 5.8A, 3 Vol.% des Konzentrats 5.8B und 3 Vol.% des Oxidierungsmittel-Konzentrats des Beispiele 5.1 enthielt.

Galvanische verzinkte Testplatten wurden, wie in Beispiel 5.1 beschrieben, behandelt. Nach dem Trocknen wurde festgestellt, daß sie einen klaren glänzenden Passivierungs-film hatten. Die Prüfung solcher Platten in Neutralsalz-spray-Korrosionstests bewies .. eine gute Korrosionsbeständigkeit nach mindestens 12 bis 24 Stunden.

BEISPIEL 6.1

Für ein Bad zur Abscheidung eines gelben Passivierungs-films auf einem aufnahmefähigen Substrat wurde ein

3213384

- 124 -

Cr-3-haltiges Konzentrat, bezeichnet mit "Konzentrat 6.1A", folgender Zusammensetzung hergestellt:

Konzentrat 6.1A

<u>Bestandteil</u>	<u>Konzentration g/l</u>
Cr <sup>+3</sup>	30
Quaternäres Ammonium-silicat	15
NaCl	15

Die 3-wertigen Chrom-Ionen wurden als Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> eingeführt, während die Silicatverbindung in Form des Handelsprodukts Quram 220 der Emery Industries eingearbeitet wurde.

Ein Cer-Ionen-Konzentrat, bezeichnet mit "Konzentrat 6.1B", nachstehender Zusammensetzung wurde hergestellt:

Konzentrat 6.1B

<u>Bestandteil</u>	<u>Konzentration g/l</u>
HNO <sub>3</sub> (100 %)	60
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (100 %)	30
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	25
Ce <sup>+3</sup>	120

Die Cer-Ionen wurden in Form einer Cerchloridlösung, die etwa 300 g/l Ce<sup>+3</sup>-Ionen enthielt, eingeführt.

- 125 -

Außerdem wurde ein Oxidationsmittel-Konzentrat, das etwa 35 % Wasserstoffperoxid enthielt, bereitgestellt.

Dann wurde eine Reihe von Ein-Liter-Betriebsbädern bereitet, die enthielten: 3 Vol.% des Konzentrats 6.1A, 3 Vol.% des Konzentrats 6.1B und 3 Vol.% des Oxidationsmittel-Konzentrats. Um ein gealtertes Betriebsbad, das für die Passivierung von Zinkwerkstücken verwendet worden ist, nachzuahmen, wurde 1 g/l Zinkstaub in jeder Testlösung gelöst.

Eine solche Testlösung ohne weitere Zusätze wurde mit Testlösung 6:1.1 bezeichnet und diente als Vergleichsprüfung. Zu einer zweiten Testlösung, mit 6.1.2 bezeichnet, wurde 1 g/l Zitronensäure und 0,4 g/l 1-Hydroxi-ethyldien-1,1-diphosphonat (Dequest 2010) als Stabilisierungsmittel gegeben. Zu einer dritten Testlösung, bezeichnet mit 6.1.3, wurde 1 g/l Zitronensäure und 0,08 g/l Hydroxi-ethyldien-1,1-diphosphonat (Dequest 2010) zugefügt.

Jede Testlösung wurde bei Raumtemperatur bewegt, z.B. gerührt, um die übliche industrielle Praxis nachzuahmen. Der pH-Wert wurde zu Beginn und am Schluß festgestellt und die Peroxid-Konzentration, ausgedrückt in Vol.% des 35 %igen Wasserstoffperoxid-Konzentrats, das im Bad nach einer Periode von einem Tag zurückgeblieben war, wurde analytisch

3213384

- 126 -

ermittelt. Die Ergebnisse waren folgende:

Wasserstoffperoxid-Konzentration und pH-Wert

Test-Proben

<u>Beispiel</u>	6.1.1	6.1.2	6.1.3			
<u>Zeit</u>	<u>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></u>	<u>pH</u>	<u>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></u>	<u>pH</u>	<u>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></u>	<u>pH</u>
<u>Beginn</u>	2,56%	1,6	2,95%	1,6	3,05%	1,4
nach 3,5 <u>Std.</u>	2,39%	-	2,92%	-	2,84%	-
nach 21 <u>Std.</u>	0,83%	-	1,72%	-	2,37	1,7
nach 26 <u>Std.</u>	0,50%	2,5	1,42%	1,8	-	-

Aus den vorstehenden Ergebnissen ist zu ersehen, daß die Vergleichsprobe 6.1.1 ohne Stabilisierungsmittel das Peroxid-Oxidationsmittel schnell verliert, welches in einer Konzentration von mindestens 2 Vol.% vorliegen müßte, um geeignete Passivierung zu erhalten. Es würde daher eine vollständige Wiedernachfüllung des Oxidationsmittels bei Probe 6.1.1 nach einer Zeit von einem Tag erforderlich sein. Im Gegensatz dazu zeigt die Probe 6.1.3 nur einen geringen Verlust an Peroxid nach 21 Stunden, während die Probe 6.1.2, die eine kleinere Menge Dequest 2010 in Verbindung mit 1g/l Zitronensäure enthält, auch eine überraschende Überlegenheit in der Peroxid-Stabili-

- 127 -

10.04.00

3213384

- 127 -

tät gegenüber der Vergleichsprobe 6.1.1 aufweist.

Die Stabilisierung des pH-Wertes geht ebenfalls aus der vorstehenden Tabelle hervor. Bei der Vergleichsprobe 6.1.1 stieg der pH-Wert auf 2,5 nach 26 Stunden, was die Zugabe von Säure erforderlich machen würde, um den pH-Wert innerhalb des gewünschten Bereiches von 1,5 bis 2,0 zu halten. Die beiden anderen Proben 6.1.2 und 6.1.3 waren im wesentlichen stabil und blieben im optimalen pH-Wertbereich über die ganze Versuchsdauer.

#### BEISPIEL 6.2

Es wurde ein wäßriges Stabilisierungsmittel-Konzentrat hergestellt, das 570 g/l Zitronensäure und 110 g/l 1-Hydroxi-ethyliden-1, 1-diphosphonat (Dequest 2010) enthielt. Betriebslösungen wurden hergestellt wie in Beispiel 6.1 beschrieben. Sie enthielten 3 Vol.% Konzentrat 6.1A, 3 Vol.% Konzentrat 6.1B, 3 Vol.% des Oxidationsmittel-Konzentrats und 1 g/l Zinkstaub zur Alterung des Bades. Eine Vergleichsprobe, bezeichnet mit 6.2.1, die kein Stabilisierungsmittel enthielt, hatte anfangs eine Peroxid-Konzentration von 3 %, aber nach 18 Stunden Stehen unter den Bedingungen des Beispiels 6.1 war der Peroxid-Gehalt nur noch 1,05 %, was Regenerierung

- 128 -

oder Wiederauffrischung erforderlich machte. Eine zweite Testlösung, bezeichnet mit 6.2.2, wurde durch Zugabe von 2,5 ml/l des Stabilisierungsmittel-Konzentrats stabilisiert und hatte anfangs eine Peroxid-Konzentration von 3 % und nach 18 Stunden eine restliche Peroxid-Konzentration von 2,43 %.

#### BEISPIEL 6.3

Um die Wirksamkeit des Peroxid- und pH-Wert-Stabilisierungsmittels unter den in der Industrie herrschenden Bedingungen zu bewerten, wurde das Stabilisierungsmittel-Konzentrat, wie in Beispiel 6.2 beschrieben, zur Stabilisierung einer Cr-3-haltigen Passivierungslösung, ähnlich der des Beispiels 6.1, verwendet, welche enthielt: Cr-3-Ionen, Eisen-Ionen, Cer-Ionen, Säure zur Vorsehung eines pH-Wertes im Bereich von etwa 1,5 bis etwa 2,0 bei einer Temperatur von etwa 21°C und Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel. Unter normalen Betriebsbedingungen und Fehlen eines Stabilisierungsmittels war es notwendig, das Peroxid-Oxidationsmittel jeden Morgen bei Wiederaufnahme des Betriebs durch Zugabe von 3 Vol.% eines 35 %igen Wasserstoffperoxid-Konzentrats sowie durch Zugabe von 1 Vol.% nach etwa 4 Betriebsstunden, um eine Mindestmenge von 2 Vol.% Oxidationsmittel im Bad aufrechtzuerhalten, zu ergänzen.

Bei Zugabe von 1 l des Stabilisierungskonzentrats zu 380 l Betriebsbad war die Ergänzung des Peroxid-Konzentrats mit nur 1 Vol.% nach jedem Betriebstag und nur 2 Vol.% nach Stehen über das Wochenende erforderlich, um das Bad zu geeigneter Betriebskondition zu regenerieren.

Außerdem wurde durch Zugabe des Stabilisierungsmittel-Konzentrats der pH-Wert des Betriebsbades über die Testdauer von 6 Tagen stabilisiert; der pH-Wert blieb weitgehend konstant, so daß eine Zugabe von Säure zur Steuerung des pH-Wertes nicht notwendig wurde. Im Gegensatz dazu machte das gleiche Betriebsbad ohne Stabilisierungsmittel häufige Überwachung des pH-Wertes und periodische Zugabe von Säure zur Aufrechterhaltung des pH-Wertes in dem zweckmäßigen Bereich von 1,5 bis 2,0 erforderlich. Teile, die mit einem galvanischen Glanzzinküberzug versehen waren und unter Verwendung des vorstehend beschriebenen Betriebsbades behandelt worden sind, wurden nach 24 Stunden Alterung einem Neutralsalzspray-Korrosionstest nach ASTM B-117 unterworfen. Die ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit des gelben Passivierungsfilms zeigte sich am Fehlen von weißer Korrosion auf den Teilen nach 96 Stunden unter dem Test.

BEISPIEL 6.4

Die Stabilisierung eines Bades für den Einsatz in der Industrie (technisches Bad) einer Zusammensetzung wie in Beispiel 6.3 angegeben, wurde mit einem wäßrigen Stabilisierungsmittel-Konzentrat erreicht, das etwa 30 bis etwa 170 g/l 1-Hydroxi-ethylen-1, 1-diphosphonat (Dequest 2010) im Gemisch mit etwa 160 bis etwa 500 g/l Zitronensäure enthielt. Das Stabilisierungsmittel-Konzentrat wurde dem technischen Bad zugegeben, so daß eine Betriebskonzentration des 1-Hydroxi-ethylen-1, 1-diphosphonat im Bereich von etwa 0,05 bis etwa 3 g/l und eine Betriebskonzentration der Zitronensäure von etwa 0,1 bis etwa 10 g/l bereitgestellt wurde. Die Ergebnisse waren ähnlich denen, wie im Beispiel 6.3 beschrieben.

BEISPIEL 6.5

Für ein Bad zur Abscheidung eines gelben Passivierungsfilms auf einem aufnahmefähigen Substrat wurde ein mit "Konzentrat 6.5A" bezeichnetes Konzentrat nachstehender Zusammensetzung hergestellt:

Konzentrat 6.5A

<u>Bestandteil</u>	<u>Konzentration g/l</u>
HNO <sub>3</sub> (100 %)	60
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (100 %)	30
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	25
FeCl <sub>3</sub>	5
Diphosphonat*	8,5
Zitronensäure	36
Ce <sup>+3</sup>	120

\*Dequest 2010

Es wurde ein Bad hergestellt, das 3 Vol.% des Chrom-Ionenkonzentrats 6.1A des Beispiels 6.1, 3 Vol.% des Konzentrats 6.5A und 3 Vol.% des Oxidierungsmittel-Konzentrats mit etwa 35 % Wasserstoffperoxid, enthielt.

Stahltestplatten wurden in einem Cyanid-freien alkali-schen galvanischen Bad mit einem Zinküberzug versehen, danach gründlich mit Wasser gespült und in das 21°C warme bewegte Passivierungsbad eines pH-Wertes im Bereich von etwa 1,5 bis etwa 2,0 etwa 30 Sek. eingetaucht. Die Testplatten wurden danach aus dem Bad entfernt und in um-laufender Warmluft getrocknet.

Nach dem Trocknen wurden die Platten visuell geprüft. Es

- 132 -

wurde festgestellt, daß sie mit einem gleichmäßigen klaren gelben Passivierungsfilm versehen waren. Ein kleiner Zusatz von Ferrichlorid zum Bad brachte eine Verbesserung der Farbintensität des gelben Passivierungsfilms im Vergleich zu dem, der im Beispiel 6.1 erhalten worden war.

Die Testplatten wurden nach Alterung einem Neutralsalz-spray-Test, wie in Beispiel 6.3 beschrieben, unterworfen, und es wurden ähnliche Ergebnisse erhalten.

#### BEISPIEL 7.1

Ein Bad, das zur Abscheidung eines gelben Passivierungs-films auf einem aufnahmefähigen Substrat geeignet war, wurde wie folgt hergestellt: zuerst wurde ein Cr-3-haltiges Konzentrat, mit "Konzentrat 7.1A" bezeichnet, folgender Zusammensetzung hergestellt:

#### Konzentrat 7.1A

<u>Bestandteil</u>	<u>Konzentration g/l</u>
Cr <sup>+3</sup>	25
Ferri-ammoniumsulfat	30
Natriumchlorid	20
Salpetersäure (100 %)	60
Bornsteinsäure	20

Dann wurde ein Cer-Ionen-Konzentrat 7.1B bereitet, das etwa 80 g/l Cer-Ionen in Form von Ceri-sulfat in einer verdünnten (etwa 5 %igen) Schwefelsäure enthielt. Ein Oxidationsmittel-Konzentrat wurde ebenfalls hergestellt, das etwa 35 % Wasserstoffperoxid enthielt.

Es wurde ein gelbes Passivierungsbad aus Wasser, 2 Vol.-% Konzentrat 7.1A, 2 Vol.% des Cer-Ionen-Konzentrats 7.1B und 2 Vol.% des Oxidationsmittel-Konzentrats 7.1C hergestellt.

Dann wurde eine wäßrige Silicat-Spüllösung, die 10 g/l Natriumsilicat, berechnet als  $\text{SiO}_2$ , enthielt, hergestellt.

Stahltestplatten wurden in einem Cyanid-freien alkalischen galvanischen Bad mit einem Zinküberzug versehen, danach gründlich mit Wasser gespült, in das 21°C warme Passivierungsbad eines pH-Wertbereiches von etwa 1,5 bis etwa 2,0 bei schwacher Badbewegung etwa 30 Sek. eingetaucht. Die Testplatten wurden danach aus dem Bad entfernt, mit Leitungswasser gespült und danach mit der Silicat-Spüllösung 30 Sek. bei etwa 21°C in Kontakt gebracht. Die so gespülten Testplatten wurden dann aus der Spüllösung entfernt und in umlaufender Warmluft getrocknet.

10.04.80

3213384

- 134 -

Die Testplatten wurden nach dem Trocknen visuell begutachtet, und es wurde festgestellt, daß sie einen sehr harten klaren gelben Passivierungsfilm trugen. Nach mindestens 24 Stunden langem Liegen wurden die Testplatten einem Neutralsalzspray-Korrosionstest nach ASTM B-117 unterworfen. Die gemäß der Erfindung behandelten Testplatten besaßen ausgezeichneten Widerstand gegenüber Salzspray, nachdem sie dem Test 96 Stunden ausgesetzt waren.

#### BEISPIELE 7.2.1 bis 7.2.14

Eine Reihe von Cr-3-haltigen Konzentraten wurde hergestellt, die geeignet waren, mit Wasser verdünnt zu werden, um nach weiterem Zusatz eines Oxidationsmittels und Cer- oder Lanthan-Ionen ein Betriebsbad zu ergeben. Die Konzentrate hatten folgende Zusammensetzung:

#### Konzentrat 7.2A

<u>Bestandteil</u>	<u>Konzentration, g/l</u>
Cr <sup>+3</sup>	24
CoSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	25
Ferro-ammoniumsulfat	12
Natriumfluoborat	15
Bernsteinsäure	25
Salpetersäure (100 %)	60

- 135 -

10.04.62

3213384

- 135 -

Konzentrat 7.2B

<u>Bestandteil</u>	<u>Konzentration, g/l</u>
Cr <sup>+3</sup>	24
NaCl	20
Ferro-ammoniumsulfat	25
Natriumsuccinat	55
Salpetersäure (100 %)	60

Konzentrat 7.2C

<u>Bestandteil</u>	<u>Konzentration, g/l</u>
Cr <sup>+3</sup>	24
Ferri-ammoniumsulfat	50
Natriumsuccinat	55
NaCl	20
Salpetersäure (100 %)	60

Konzentrat 7.2D

<u>Bestandteil</u>	<u>Konzentration, g/l</u>
Cr <sup>+3</sup>	24
Ferri-ammoniumsulfat	50
Bernsteinsäure	25
NaCl	20
Salpetersäure (100 %)	60

- 136 -